

Herstellung und Charakterisierung von organophilen Nanofiltrationsmembranen auf Basis von photovernetzbarem Polyimid

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– *Dr. rer. nat.* –

vorgelegt von

Sven Behnke

geboren

am 20. August 1982

in Duisburg-Homberg

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

Essen, 2013

„Gott gab uns die Nüsse, aber knacken müssen wir sie selber!“

Johann Wolfgang von Goethe
(1749-1832)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2009 bis Dezember 2012 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mathias Ulbricht in der Fakultät für Chemie am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 12. September 2013

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Prof. Dr. Stephan Barcikowski
Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Schrader

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Des Weiteren wurde die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht.



Sven Behnke

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die Optionen in der Themenauswahl am Anfang dieser Arbeit. Ich möchte mich für das sehr industrienähe und zum Teil sehr interdisziplinäre Thema bedanken, welches mir bereitgestellt wurde. Die wertvollen Anregungen und stete Diskussionsbereitschaft waren ausschlaggebend für den Erfolg dieser Arbeit. Des Weiteren möchte ich mich auch für die gewährten Freiheiten, kombiniert mit weitergehender Unterstützung und für das sehr gute Arbeitsklima in den letzten drei Jahren bedanken.

Herrn Prof. Dr. Stephan Barcikowski danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Dem gesamten Lehrstuhl für Technische Chemie II möchte ich für die Unterstützung im Alltag der Universität und in technischen Fragen danken. Besonders sollen Roswitha Nordmann-Silberg, Inge Danielzik, Claudia Schenk, Tobias Kallweit, Dieter Jacobi und Jürgen Schulze-Braucks hervorgehoben werden, bei denen ich mich besonders für ihre Einsatzbereitschaft und geduldige Hilfe bedanken möchte. Meine Laborpartnerin Eva Maria Berndt war durch ihre fachliche und moralische Begleitung unersetzlich. Viele Ergebnisse dieser Arbeit sind auf Basis von Fehlversuchen entstanden, welche oftmals in Zusammenarbeiten mit mir anvertrauten Studenten auftraten. Darum gilt den Masterstudenten Mathias Quilitzsch und Thomas Knoche, den Bachelorstudenten Jens Meyer und Jan Wieczorek, der RISE-Studentin Lauren Miller und der Auszubildenden Anna-Christin Egemann für deren Verständnis, Geduld und Arbeitsbereitschaft besonderer Dank.

Allen Lektoren dieser Arbeit danke ich für ihre ehrliche Kritik und die damit verbundenen Hilfen und Verbesserungen.

Zum Schluss doch nicht zuletzt, möchte ich meiner Familie danken. Besonders bei meiner Mutter und meinem Stiefvater möchte ich mich für ihre allzeitige Unterstützung und für das mir entgegen gebrachte Verständnis in stressigen Abschnitten dieser Arbeit bedanken. Meiner Partnerin gilt großer Dank für ihre stetige Auf- und Ermunterung. Für oftmals aufbauende Worte und nötige Ablenkung aber auch handfeste Unterstützung möchte ich mich bei meinen Brüdern, den Eltern meiner Partnerin und meinen Freunden bedanken.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung.....	XI
	Abkürzungsverzeichnis	XV
	Symbolverzeichnis.....	XVII
1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen	5
2.1	Polymere	5
2.1.1	Polymere als Feststoff.....	5
2.1.2	Polymere in Lösung	6
2.1.3	Photovernetzung von Polymeren	9
2.1.4	Polyimid.....	10
2.2	Membranherstellung.....	12
2.2.1	Fällungsmittelinduzierte Phasenseparation	13
2.2.2	Verdampfungsinduzierte Phasenseparation	17
2.2.3	Einflussfaktoren und Reproduzierbarkeit	18
2.3	Stand der Technik.....	19
2.4	Stofftransport durch Membranen.....	23
2.4.1	Porenfluss-Modell	24
2.4.2	Lösungs-Diffusions-Modell.....	26
2.4.3	Konzentrationspolarisation.....	29
2.5	Prozessbedingungen.....	32
2.5.1	Kontinuierliche Betriebsweise	32
2.5.2	Batch Betrieb.....	36
2.5.3	Prozessbedingungen in der Industrie	37
3.	Zielsetzung und Konzept.....	41
4.	Experimenteller Teil	45
4.1	Synthese und Modifizierung	45
4.1.1	Synthese von 2-Aminoethyl 3-(diethylamino)propanoat	45
4.1.2	Modifizierung des Polyimids (Lenzing P84®)	47
4.1.2.1	Heterogene Modifizierung.....	47
4.1.2.2	Homogene Modifizierung	48
4.1.2.3	Verkappung der primären Amine	49
4.2	Membranherstellung.....	50

4.2.1	Rakellösung.....	50
4.2.2	Asymmetrische Membranen	51
4.2.3	Dünnschichtkompositmembranen	52
4.3	Herstellung von dichten Polymerfilmen	53
4.4	Charakterisierungsmethoden	54
4.4.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	54
4.4.2	Kernspinresonanz-Spektroskopie (¹ H-NMR-Spektroskopie)	56
4.4.3	Elementaranalyse (EA).....	59
4.4.4	Rheologie	60
4.4.5	Rasterelektronenmikroskop (REM)	62
4.4.6	Permeabilitätsmessungen	63
4.4.7	Rückhaltmessungen.....	66
4.4.8	Quellungsmessungen.....	68
4.5	Nanofiltrationsanlage.....	69
5.	Ergebnisse	73
5.1	Modifizierung des Polyimids	73
5.1.1	Heterogene Modifizierung	74
5.1.2	Homogene Modifizierung.....	75
5.1.3	Verkappung des modifizierten Polyimids.....	76
5.2	Eigenschaften der Rakellösungen.....	79
5.2.1.	Chemische Stabilität	79
5.2.2.	Viskosität.....	80
5.2.3.	Reaktivität	81
5.3	Dichte Polymerfilme	84
5.3.1	Mechanische Eigenschaften	84
5.3.2	Quellung.....	85
5.4	Asymmetrische Membranen.....	91
5.4.1	Mechanische Stabilität	92
5.4.2	Permeabilität	93
5.4.3	Rückhalt	100
5.4.4	Makro- und Mikrostruktur.....	105
5.5	Dünnschichtkompositmembranen.....	113
5.5.1	Mechanische Stabilität und Filmdicken	113
5.5.2	Permeabilität	116
5.5.3	Rückhalt	118
6.	Diskussion der Ergebnisse.....	121
6.1	Modifizierung des Polyimids (Lenzing P84®).....	121
6.2	Reaktivität der Rakellösungen unter UV-Bestrahlung.....	126

6.3	Asymmetrische Membranen	130
6.3.1	Einfluss der Rakellösung auf die Membranmorphologie.....	131
6.3.2	Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Membranmorphologie.....	135
6.3.3	Trennleistung der Membranen.....	138
6.4	Dünnschichtkompositmembranen.....	143
6.4.1	Einfluss der Rakellösung auf die Polymerfilmeigenschaften	143
6.4.2	Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Membraneigenschaften.....	144
6.4.3	Trennleistung der Membranen	145
6.5	Permeabilität und Transportmodelle	147
6.6	Reproduzierbarkeit	152
6.6.1	Asymmetrische Membranen.....	152
6.6.2	Dünnschichtkompositmembranen.....	154
7.	Schlussfolgerung und Ausblick.....	155
8.	Literaturverzeichnis.....	159
9.	Anhang	165
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	165
9.2	Tabellenverzeichnis	171
9.3	Liste der verwendeten Chemikalien	173
9.4	Spektren	175
9.5	Weitere Synthesen und Versuchsdaten	181
9.5.1	H ₂ O in den Rakellösungen.....	181
9.5.2	Synthese des niedermolekularen Vernetzers und seine Anwendung.....	182
9.5.3	UV-Bestrahlung nach der Fällung ohne Additive	184
9.5.4	Risiko von „Macro Voids“ während der Messung	185
9.6	Poster/Vorträge/Veröffentlichungen.....	187
9.7	Lebenslauf.....	188

Zusammenfassung

Die organophile Nanofiltration (oNF) ist ein Bereich in der Membrantechnik und Membranforschung, welcher relativ klein und noch familiär, doch in den letzten Jahren stetig gewachsen ist. Es gibt nicht viele kommerzielle Membranen auf diesem Gebiet. Momentan dominiert die Herstellung über die fällungsinduzierte Phasenseparation (NIPS) mit additivem Lösungsmittel als Zusatz. Für die meisten oNF-Membranen oder vollständig lösungsmittelstabilen Membranen muss nach der Membranformierung ein weiterer Nachbehandlungsschritt, durchgeführt werden. Dieser besteht aus einer chemischen Vernetzung der formierten Membran, welche die vollständige Lösungsmittelstabilität erzeugt. Diese beiden Schritte, Membranformierung und -vernetzung, sollen in dieser Arbeit zu nur einem Schritt kombiniert werden. Dabei handelt es sich im ersten Teil dieser Arbeit um eine Photovernetzung des Polyimid (PI) Lenzing P84® in Kombination mit dem NIPS-Verfahren. Alternativ dazu wird im zweiten Teil dieser Arbeit eine Dünnschichtkompositmembran (TFC), durch Verdampfungsinduzierte Phasenseparation (EIPS) hergestellt, bei welcher das Polyimid ebenso photovernetzt wird. Durch die hier vorgestellten Kombinationen kann der Herstellungsprozess von oNF-Membranen optimiert werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das Polyimid Lenzing P84® mit verschiedenen Diaminen wie N,N-Diisopropylethylendiamin (DIPEDA), 2-Diethylaminoethylamin (DEAEA), Dimethylethyldiamin (DMEDA), 1-(2-Aminoethyl)piperidin (AEPd) aber auch mit Acrylaten wie 2-Aminoethylmethacrylat (AEMA) und das in dieser Arbeit synthetisierte 2-Aminoethyl 3-(diethylamino)propanoat (AEDAP) modifiziert. Dabei wurde das kommerziell erhältlich Polyimid mit einer Molmasse von ca. 34000 g/mol durch Kettenbrüche auf Fragmente mit Molmassen zwischen 12000 g/mol und 800 g/mol degradiert. Verschiedene Maßnahmen zur Unterdrückung der Kettenbrüche, wie zum Beispiel die Steuerung über einen sterischen Effekt des Modifizierungsmittels oder die Verwendung der oben genannten Acrylate und damit die Verlagerung der Elektronendichte im Angreifermolekül, wurden mit mäßigem Erfolg getestet. Daraufhin wurden Polymerblends aus originalem Polyimid und modifiziertem Polyimid entwickelt, welche in einem Fällungsprozess sowie in einem lösungsmittelverdampfenden Prozess zu Membranen verarbeitet wurden.

Zunächst wurden Membranen mit einem Dioxananteil in der Rakellösung hergestellt, wodurch die in der Literatur bekannten Referenzmembranen weitestgehend reproduziert werden konnten. Diesen wurde anschließend auch das neu hergestellte modifizierte und dadurch photoreaktive Polyimid beigemischt und nach der Fällung bestrahlt. Es konnte tendenziell eine geringe Verdichtung der selektiven Schicht der erhaltenen Membranen über Permeabilitäts- und Rückhaltmessungen sowie über Rasterelektronenmikroskop- (REM) Bilder festgestellt werden. Membranen, hergestellt ohne Dioxan und ohne modifiziertes Polymer, wiesen jedoch eine Verschlechterung ihrer Eigenschaften durch die UV-Bestrahlung auf. Auf Grund des allgemein geringen Effekts wurde die Herstellungssequenz geändert. Die Rakellösung wurde aufgetragen zuerst bestrahlt und dann gefällt. Dies hatte wie erwartet einen, auf Grund der so erhöhten Mobilität der Polymerketten, größeren Einfluss zur Folge. Die Membranen ohne Dioxan und modifiziertes Polyimid zeigten wie zuvor auch eine offenere Struktur und geringen bis keinen Rückhalt. Bei einem Dioxananteil in der Rakellösung änderte sich dies. Jedoch schien es, als ob durch die Zugabe des Dioxans die UV-Bestrahlung keinen Einfluss mehr hatte, sondern der Effekt des Dioxans der dominierende war.

Auch wenn Dioxan einen sehr positiven Einfluss auf die Membranherstellung hat, ist Dioxan sicherheitstechnisch nicht unbedenklich und stellt ein zusätzliches Abfallprodukt im Herstellungsprozess dar. Deswegen sollte im nächsten Schritt der Anteil von Dioxan vermieden werden. Die dichte selektive Schicht der Membran wurde stattdessen über Bestrahlung der Rakellösung und damit verbunden über die Vernetzung des Polymers erzeugt. Durch Variation der Parameter Polymerkonzentration, Additive, Additivanteile, Bestrahlungsdauer und Luftfeuchtigkeit, konnten die Bedingungen so angepasst werden, dass zwei neue Membranen mit optimierten Eigenschaften hergestellt wurden. Allgemein konnte herausgefunden werden, dass die Herstellung von Membranen ohne Dioxan nur bei einer Luftfeuchtigkeit unter 14 % bei RT realisierbar ist. Zudem beträgt eine optimale Bestrahlungszeit 20 Sekunden. Um eine ausreichende Photoreaktivität der Rakellösungen zu erzielen, wurden die mit DIPEDA und AEMA modifizierten Polyimide verwendet. Dabei waren die Anteile in den Rakellösungen unterschiedlich. Die erste Rakellösung bestand aus 23 Gew.% Lenzing P84® und 3 % modifiziertem Lenzing P84® (DIPEDA-vk) und die zweite Rakellösung aus 14 Gew.% Lenzing P84® und 10 %

modifiziertem Lenzing P84® (AEMA) jeweils in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Mit diesen Lösungen war es möglich unter den beschriebenen Voraussetzungen ohne Dioxan Nanofiltrationsmembranen (NF-Membranen) herzustellen, welche zusammengefasst Rückhalte bis zu 80 % in Toluol, 83 % in Hexan und 100 % in Isopropanol bei Permeabilitäten zwischen 1 und 2 L/h bar m² für die „DIPEDA“-Membranen und ca. 0,003 L/h bar m² für die „AEMA“-Membranen erzielen. Für die Rückhalte wurden die Farbstoffe Unisol Blue (SB) und Bengal Rosa (RB) als Simulationsstoff verwendet.

Das besondere an diesen so hergestellten Membranen ist, dass sie unter Messbedingungen nach einem Tag keine Kompaktierung mehr aufweisen, wobei die Kompaktierung am ersten Tag nur gering ausfällt. Dieses kann durch die Morphologie der Membranen erklärt werden, da diese komplett aus einer Schwammstruktur bestehen und so sehr stabil gegen Druck sind. Weiterhin ist hervorzuheben, dass diese Membranen durch nur einen kombinierten Herstellungsschritt aus Bestrahlung und Fällung produziert wurden und keine weitere Nachbehandlung mehr nötig ist.

Als Alternative zu den bisher beschriebenen Fällungsmembranen wurden im zweiten Teil dieser Arbeit Dünnschichtkompositmembranen (TFC) hergestellt, um eine vollständig lösungsmittelstabile Nanofiltrationsmembran (SRNF) zu erhalten. Diese bestehen aus dem kommerziell erhältlichen Lenzing P84® oder aus dem sehr reaktiven mit AEMA modifizierten Polyimid, erhalten aus Teil eins dieser Arbeit. Die Lösungen enthielten 24 Gew.% der Polymere in NMP. Als Stützmembran wurde eine „Ultra-High-Molecular-Weight“ Polyethylen- (UPE) Ultrafiltrations- (UF) Membran der Firma „Entegris“ mit 10 nm Poren verwendet. Durch das Aufrakeln der Polymerlösungen und vorheriger Imprägnierung der UPE-Membran mit dem Lösungsmittel war es möglich, einen dünnen Polymerfilm fest auf die Stützmembran aufzubringen. Dabei wurden verschiedene Rakelhöhen getestet um die Polymerfilmdicke kontrollieren zu können, welche später als selektive Schicht der Membran fungiert. Mit Rakelhöhen von 10 µm, 30 µm und 60 µm war es möglich, Schichtdicken von 1 µm, 5 µm und 10 µm zu realisieren. Die Herstellung von noch dünneren Filmdicken war auf Grund der manuellen Fertigung nicht möglich. Die Membranen aus originalem Lenzing P84® wiesen dadurch in den Lösungsmitteln Toluol, Hexan und Isopropanol nur geringe Permeabilitäten auf. Der Rückhalt war dementsprechend hoch. Sobald die Membranen bestrahlt wurden, konnte in den

genannten Lösungsmitteln kein Fluss mehr gemessen werden. Die Membranen aus mit AEMA modifiziertem Polyimid konnten nach der UV-Bestrahlung sogar in Dimethylformamid (DMF) vermessen werden und wiesen in Abhängigkeit von Bestrahlungszeit und Filmdicke Permeabilitäten zwischen 0,3 L/h bar m² und 3 L/h bar m², bei Rückhalten zwischen 43 % und 100 %, auf.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass es möglich ist ohne Dioxan mit photovernetzbarem Polyimid oNF-Membranen herzustellen, wobei über nur einen kombinierten Herstellungsschritt (UV-Bestrahlung und Fällung) die Makro- und Mikrostruktur der Membran kontrollierbar ist. Zudem wurden über das photovernetzbare Polyimid Dünnschichtkompositmembranen realisiert, welche in DMF stabil sind und deren Eigenschaften ebenso durch UV-Bestrahlung und Polymerfilmdicken kontrollierbar sind. Alle Membranen zeigen ein hohes Potenzial zur Herstellung von maßgeschneiderten Membranen. Der Grundstock wurde dafür in dieser Arbeit gelegt.

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AEDAP	2-Aminoethyl 3-(diethylamino)propanoat
AEMA	2-Aminoethylmethacrylat
AEPd	1-(2-Aminoethyl)piperidin
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
CT	Charge Transfer
D ₂ O	deutერიertes Wasser
d-DMSO	deutერიertes Dimethylsulfoxid
DEAEA	2-Diethylaminoethylamin
DIPEDA	N,N Diisopropylethylendiamin
DIPEDA-vk	verkapptes mit N,N Diisopropylethylendiamin modifiziertes Lenzing P84
DMEDA	Dimethylethyldiamin
DMF	Dimethylformamid
EA	Elementar Analyse
EIPS	Evaporation Induced Phase Separation
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	höchstes besetzten Molekülorbitale
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
LUMO	niedrigsten nichtbesetzten Molekülorbitale
LVE	linear viskoelastischer Bereich
MMM	Mixed-Matrix-Membranes
MOFs	Metal-Organic Frameworks
NF	Nanofiltration
NIPS	Nonsolvent Induced Phase Separation
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
oNF	organophile Nanofiltration
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Phasenseparation
RB	Bengal-Rosa
REM	Rasterelektronenmikroskop
SB	Unisol Blue
SEC	Size Exclusion Chromatography
SRNF	lösungsmittelstabile Nanofiltrationsmembran
TFC	Dünnschichtkompositmembranen
TIPS	Thermal Induced Phase Separation
UF	Ultrafiltration
UPE	„Ultra-High-Molecular-Weight“ Polyethylen
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser

Symbolverzeichnis

δ	Löslichkeitsparameter
φ	Volumenbrüche
μ	chemische Potenzial
γ	chemische Aktivität
η	Viskosität
τ	Tortuosität
ε	Porosität
Δf	Potenzialdifferenz
ΔG_m	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
ΔH_v	Verdampfungsenthalpie
Δp	Transmembraner Druck / Druckgradient / allgemein Druckdifferenz
ΔS_m	Mischungsentropie
η_{sp}	spezifische Viskosität
$[\eta]$	Grenzviskosität
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
E_D	Dispersionskräfte
E_H	Wasserstoffbrückenbindungsenergie
E_k	Kohäsionsenergie
e_k	Kohäsionsdichte
E_p	polare Wechselwirkungsenergie
F_t	Triebkraft
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
$h\nu$	Quantenenergie
J	Fluss
K	Formfaktor
k	Massentransferkoeffizient
l	Membranquerschnitt / allgemein die Dicke
l_p	Porenlänge
M	Molare Masse
m	Masse
n_p	Brechungsindex
p	Druck
Q	Quellungsgrad
R	Rückhalt
r_s	hydrodynamischer Stokes Radius
S	Oberfläche
V	Volumen
V_h	hydrodynamisches Volumen
V_m	Molares Volumen

1. Einleitung

Das Feld der Membranseparation ist ein sehr interdisziplinäres Gebiet. Es umfasst sowohl die Materialwissenschaften, Ingenieurtechnik, chemische Synthese, Thermodynamik, Analytik, Membranherstellung und Prozesstechnik mit Moduldesign, als auch ökonomische, ökologische und sicherheitstechnische Aspekte. Um einen funktionierenden Membranprozess zu entwickeln müssen all diese Bereiche berücksichtigt und aufeinander abgestimmt werden.^[1]

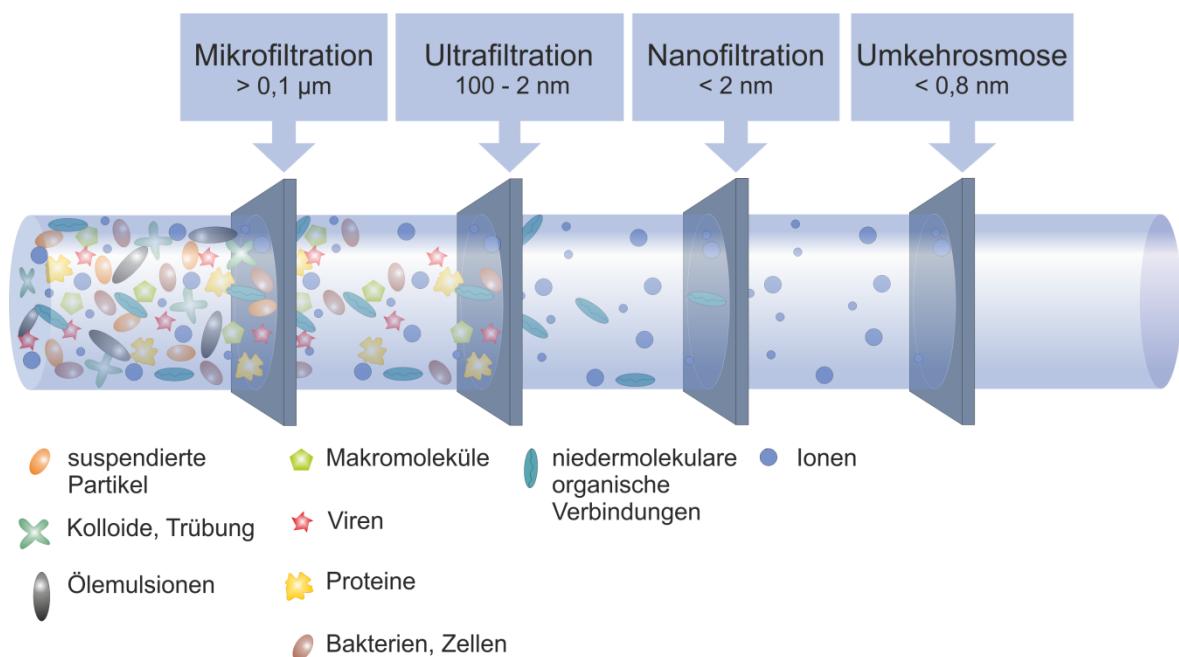


Abbildung 1: Übersichtsgrafik zu druckgetriebenen Prozessen in der Membrantechnologie zur Einordnung der Nanofiltrationsmembranen.

In den letzten Jahren gewinnt die Membranforschung und die Anwendung von Membranen immer mehr Gehör in der Industrie. Die Anwendungsfelder für Membranen sind vielfältig. Die Wasseraufreinigung und -entsalzung beispielsweise erfreuen sich zurzeit einer großen Aufmerksamkeit. Generell betrachtet man in allen Bereichen und Prozessen, bei denen ein Trennungsvorgang von Nöten ist, die Membrantechnik als zukunftsweisende Alternative in Bezug auf die traditionellen und etablierten Trennungsvorgänge. So ist auch der relativ junge und spezielle Teilbereich der Membrantechnologie, die Entwicklung organophiler Nanofiltrationsmembranen (oNF), in den Fokus von Forschung und Industrie gelangt. Durch die Komplexität und Neuheit dieser Membrantechnik steht man ihr jedoch manchmal kritisch gegenüber. Trotzdem ist auch dieser Bereich der Membrantechnik auf dem Vormarsch.

Der Hauptvorteil eines Membranprozesses, welcher auch die organophile Nanofiltration interessant macht, ist die Effektivität der Trennung. In der letzten Dekade hat das Bewusstsein zur notwendigen Energie- und Abfalleinsparung aufgrund der Ressourcenverknappung und des Klimawandels zugenommen. Dieses Umdenken wurde durch die steigenden Energiepreise und durch die Entwicklung ertragreicherer Prozesse gefördert. Daraus folgte das Interesse der Industrie und Forschung an neuen Membransystemen wie zum Beispiel an der organophilen Nanofiltration.

Die allgemeine Definition beschreibt die Nanofiltration als ein druckgetriebenes Trennungsverfahren für niedermolekulare organische Verbindungen. Die dazugehörigen Nanofiltrationsmembranen besitzen Poren kleiner als 2 nm, wobei auch oft von dichten Membranen ohne Poren die Rede ist. Eine klare Abgrenzung zur Umkehrosmose ist schwierig zu definieren, da der Übergang fließend ist. Jedoch wird die offizielle Grenze bei Poren kleiner als 0,8 nm gesetzt (s. Abbildung 1).^[2] Die organophile Nanofiltration kann mit den gleichen Grenzen beschrieben werden, jedoch werden in diesem speziellen Fall organische Verbindungen von organischen Lösungsmitteln getrennt.^[1] Eine weitere Unterteilung der Membranen findet anhand ihrer Struktur statt. Speziell in dieser Arbeit werden integral-anisotrope-Membranen und Dünnschichtkompositmembranen voneinander unterschieden. Die Querschnittsstruktur einer integral-anisotrope-Membran weist im oberen Bereich des Querschnittes eine dichte Struktur auf, welche im weiteren Verlauf immer offener wird. Anders ist dies bei einer Dünnschichtkompositmembran. Sie besteht aus einer mikroporösen Membran mit einer homogenen Querschnittsstruktur und besitzt zusätzlich eine dichte sehr dünne separate selektive Schicht (s. Abbildung 2).^[2]

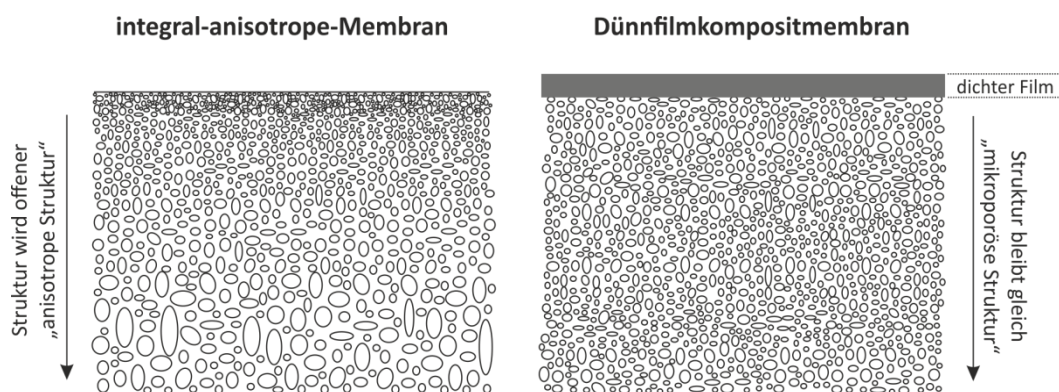


Abbildung 2: Schematische Darstellung zweier verschiedener Membranstrukturen (integral-anisotrope-Membranstruktur vs. Dünnschichtkompositmembranstruktur)

In der Literatur und in der Industrie sind Nanofiltrationsmembranen auf Basis von Polyimid für Gasseparationsprozesse schon länger bekannt und untersucht worden.^[3-6] Ebenso sind Nanofiltrationsmembranen für die Anwendung in organischen Lösungsmitteln aus Polyimid etabliert, wenn auch ihre Anzahl nicht mit Dialysemembranen oder Wasseraufreinigungsmembranen verglichen werden kann. Als Beispiel sollen hier die kommerziell erhältlichen Membranen Duramem® und Starmem® der Firma MET bzw. MET/Evonik und Grace bzw. Grace/Evonik erwähnt werden. Beide bestehen aus Polyimid, wobei die Duramem® vernetzt ist und somit lösungsmittelstabile Eigenschaften besitzt.^[1, 7-9] Solche Membranen weisen ein beachtliches Potenzial zur kostengünstigen und selektiven Abtrennung hochwertiger Produkte aus organischen Lösungsmitteln in der chemischen und pharmazeutischen Industrie auf. Des Weiteren könnten sie zum kontinuierlichen Lösungsmittelwechsel, beispielsweise während einzelner Stufen in einem komplexen Syntheseprozess, dienen. Aber auch in der Abtrennung von Katalysatoren oder im Trennungsprozess der Petrochemie und Aromatenchemie sind Anwendungen möglich und schon umgesetzt worden.^[1, 7, 10-16]

Dieses Potenzial wird allerdings zurzeit kaum ausgeschöpft, da in der Regel keine für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderten Membranen existieren. Kommt für ein bestimmtes Trennproblem ein Membranverfahren in Frage, werden nach heutigem Stand der Technik die bereits verfügbaren Membranen getestet. Erweist sich keine dieser Membranen als geeignet, wird die Trennung mit Hilfe von Membranen verworfen und es werden aufwendigere und weniger effiziente Trennverfahren angewendet. Ein Wechsel dieser Herangehensweise hin zu maßgeschneiderten Membranen würde die Membranverfahrenstechnik weiter vorantreiben. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Modifizierung von Polymeren sowie deren anschließenden Verarbeitungsschritte hin zu maßgeschneiderten Membranen einfach und ökonomisch sind. Diese Arbeit soll dazu beitragen, das Verständnis für die Membranprozesse und für die maßgeschneiderte Membranherstellung speziell im Bereich der organophilen Nanofiltration zu erweitern.

2. Grundlagen

2.1 Polymere

Polymere sind Makromoleküle, welche aus wiederholenden Untereinheiten aufgebaut sind. Die Makromoleküle sind entweder anorganischer oder organischer Natur. In dieser Arbeit werden ausschließlich organische Polymere Verwendung finden.^[17, 18] Es handelt sich hier um die Klasse der Polyimide, auf welche in Kapitel 2.1.4 näher eingegangen wird.

2.1.1 Polymere als Feststoff

Polymere sind vielfältig in ihrer Art und Eigenschaft. Zum einen kann man sie nach ihrer Anwendung und Herkunft ordnen, zum anderen jedoch auch nach ihrer Größe, molekularen Struktur und chemischem Aufbau. Letzteres sind die interessanteren und wichtigeren Kenngrößen eines Polymers, da sie einen großen Einfluss auf die Eigenschaften haben.

Die molekulare Struktur unterteilt die Polymere in Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste. Thermoplaste sind lineare oder verzweigte nicht vernetzte Polymere. Die Polymerketten sind zueinander verschiebbar, somit kann das Polymer duktil sein und ohne Zersetzung aufgeschmolzen werden. Elastomere hingegen können nicht unter Temperaturerhöhung aufgeschmolzen werden. Durch das weitmaschig vernetzte Polymernetzwerk ist das Polymer elastisch und kann kinetische Energie in temporärer Verformungsenergie speichern. Duroplaste hingegen sind eher spröde und hart, was auf das engmaschig vernetzte Polymernetzwerk zurückzuführen ist und können daher auch nicht ohne Zersetzung aufgeschmolzen werden.

Eine große Rolle spielt die molekulare Größe bei den nicht vernetzten Polymeren. Zum einen hat sie einen großen Einfluss auf die Löslichkeit, zum anderen jedoch auch auf die mechanische Stabilität. Ein Polymer mit kurzen linearen Polymerketten kann sich nicht so effektiv verknäulen oder verhaken wie ein langkettiges Polymer mit großer Molmasse. Das Resultat ist ein sprödes Polymer. Das Gleiche gilt für ein Polymer mit

relativ hoher Molmasse, welches jedoch so verzweigt ist, dass es sich nicht mit anderen Polymerketten verhaken kann.

Der chemische Aufbau bestimmt ebenfalls die Eigenschaften eines Polymers. Über den Einbau verschiedener Seitengruppen bzw. funktioneller Gruppen oder durch die Verwendung verschiedener Monomere einzeln zu einem Homopolymer oder gemeinsam zu Copolymeren, können die Eigenschaften von Polymeren gezielt variiert werden. Die Wechselwirkung mit anderen Polymerketten, anderen Seitengruppen, energetischer Strahlung oder mit Lösungsmitteln bestimmen die Langlebigkeit, Stabilität und darüber auch die Anwendbarkeit von Polymeren in der Werkstofftechnik.^[17, 18]

Somit ist das Gebiet sehr komplex und umfangreich, bietet aber auch die Möglichkeit, durch gezielte Veränderungen speziellen Problemen mit maßgeschneiderten Lösungen zu begegnen.

Polymere können jedoch nicht nur für sich einzeln angewandt werden, sondern auch als Mischung. Die sogenannten Polymerblends kann man in einem homogenen oder heterogenen Blend einteilen. Bei dem heterogenen Polymerblend erscheint der Feststoff als ein Material, jedoch behalten beide Polymere ihre Eigenschaften. Somit sind zum Beispiel zwei Glasübergangstemperaturen, die den jeweils gemischten Polymeren zugeordnet werden können, zu erkennen. Homogene Polymerblends verhalten sich dagegen als wären sie ein einheitlicher homogener Feststoff. Die Eigenschaften der verschiedenen Polymere können sich ergänzen oder gegenseitig beeinflussen. So könnte zum Beispiel eine Glasübergangstemperatur erzielt werden, welche sich von beiden reinen Polymeren unterscheidet.

2.1.2 Polymere in Lösung

Eine in dieser Arbeit wichtige Eigenschaft eines Polymers ist seine Löslichkeit. Beim Lösevorgang wird Energie aufgewandt, um die Kohäsionskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und die der Polymermoleküle zu überwinden. Zur gleichen Zeit treten die Lösungsmittelmoleküle in Kontakt zu denen des Polymers. Dabei wird Solvatationsenergie oder Adhäsionsenergie frei.

Die aus dem Lösungsprozess von einem Polymer in einem Lösungsmittel resultierende Kohäsionsenergie E_k muss aufgebracht werden, um die intermolekularen Wechselwirkungen vollständig zu eliminieren. Dieser Wert ist für ein Lösungsmittel bei seiner Verdampfung erreicht. Somit gilt:

$$E_k = \Delta H_v - p\Delta V \approx \Delta H_v - RT \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei ΔH_v die Verdampfungsenthalpie ist. Die Kohäsionsenergie E_k hängt direkt mit der Kohäsionsenergiedichte e_k sowie mit dem Löslichkeitsparameter δ zusammen.

$$e_k = E_k/V_m \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\delta = \sqrt{e_k} \quad \text{Gleichung 3}$$

wobei V_m das Molvolumen der Substanz ist.

Aus dem Blickwinkel der Freien Mischungsenthalpie ΔG_m sind zwei Substanzen mischbar, wenn jene negativ ist. Definitionsgemäß gilt:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gleichung 4}$$

wobei ΔH_m die Mischungsenthalpie und ΔS_m die Mischungsentropie sind. ΔS_m ist immer positiv. Wenn nun die Mischungsenthalpie einen bestimmten kritischen Grenzwert $\Delta H_{m,g}$ annimmt, kann eine Auflösung der Substanz stattfinden. Eine Substanz ist besonders gut löslich, wenn die Löslichkeitsparameter δ_1 des Lösungsmittels und δ_2 der zu lösenden Substanz gleich sind, da daraus gemäß der Gleichung 5 $\Delta H_{m,g} = 0$ resultiert.^[18]

$$\Delta H_{m,g} = V\varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Gleichung 5}$$

Dabei sind V das Volumen der Lösung, φ_1 und φ_2 die Volumenbrüche und δ_1 und δ_2 die Löslichkeitsparameter von Lösungsmittel und gelöster Substanz. Die Kohäsionsenergie setzt sich aus drei Teilen zusammen. Dabei kann den Wasserstoffbrückenbindungen E_H ein Beitrag zugeteilt werden, sowie den polaren Wechselwirkungen E_P und den Dispersionskräften E_D .

$$E_k = E_H + E_P + E_D$$

Gleichung 6

Analog zu Gleichung 2 und 3 gilt:

$$\delta_1^2 = \delta_H^2 + \delta_P^2 + \delta_D^2$$

Gleichung 7

Für Lösungsmittel kann dieser skizzierte Weg, startend von der messbaren Verdampfungsenthalpie, verfolgt werden. Die Verdampfungsenthalpie von Polymeren hingegen kann nicht gemessen werden, da sie aufgrund der großen Kohäsionskräfte nicht ohne Zersetzung verdampft werden können.^[18] Ihr Lösungsmittelparameter muss somit indirekt ermittelt werden. Hierzu können die Grenzviskosität linearer Polymere bzw. die Quellungsgrade vernetzter Polymere in verschiedenen Lösungsmitteln verwendet werden. Je größer die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel ist, desto stärker quillt das Polymer. Damit steigen die Grenzviskosität und der Quellungsgrad und der Volumenbruch des Polymers wird geringer. Die Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel bei denen die maximale Grenzviskosität des gelösten Polymers und die minimalen Volumenbrüche des gequollenen Polymers erreicht werden entsprechen demzufolge den Löslichkeitsparametern der Polymere. Dadurch dienen Quellungsmessungen, wie auch in dieser Arbeit, der Charakterisierung von Polymerwerkstoffen.

Wenn nun eine Polymerkette in Lösung ist, so kann sie verschiedene Formen annehmen. Die häufigste Form für Polymere ist „knäueelförmig“. In sehr verdünnter Lösung liegen die Polymerknäuel isoliert vor. Da der Volumenanspruch solch eines gelösten Polymers recht hoch ist, nähert sich bei „gemäßigten“ Polymerkonzentrationen der Raumbedarf der gelösten Makromoleküle dem Totalvolumen. Beim Überschreiten dieser Konzentration kommt es zu Überlappungen der einzelnen Polymerknäuel. Durch weiteres Erhöhen der Konzentration erzeugt man bei ausreichend großen Molmassen intermolekulare Assoziationen. Die Anzahl solcher, auch gewöhnlich als Verhakungen der Polymerketten bezeichneten, Wechselwirkungen können durch weitere Erhöhung der Polymerkonzentration in der betrachteten Lösung gesteigert werden. In ausreichend hoher Konzentration erscheint das gelöste Polymer schließlich als physikalisches Netzwerk. Zum Teil verhält sich solch eine Lösung ähnlich wie ein hochgequollenes Gel.

2.1.3 Photovernetzung von Polymeren

Photochemische Reaktionen werden bei Polymeren gezielt zur Vernetzung genutzt. Dafür wird Licht des UV- und sichtbaren Spektrums im Bereich von 250 nm bis 450 nm verwendet. Anwendung findet diese Art von Vernetzung in der Oberflächenbeschichtung, bei Druckfarben, Zahnfüllungen oder gedruckten Schaltkreisen. Die vernetzbaren Gruppen können in der Polymerkette selbst, also im Rückgrat des Polymers, sowie als Substituent oder Seitenketten vorhanden sein.^[17, 18] Der große Vorteil einer Photovernetzung, bezogen auf die Membranherstellung in dieser Arbeit, gegen über der chemischen Vernetzung, ist die einfache Anwendung und Effektivität. Dadurch ist ein Vernetzungsschritt über UV-Bestrahlung gut implementierbar in den aktuellen industriellen Herstellungsprozess.

Die in dieser Arbeit konkret angewandte Vernetzungsreaktion basiert auf der photochemischen Aktivität des Benzophenons, welches im Rückgrat des Polyimids enthalten ist (s. Kapitel 4.1.2). Über Bestrahlung wird die Benzophenoneinheit in einen Triplet-Zustand angeregt. Sie ist nun in der Lage von Alkylgruppen ein Wasserstoff zu abstrahieren. Dabei entstehen zwei Radikale, welche durch Rekombination eine neue kovalente Bindung bilden können (s. Abbildung 3).^[19, 20]

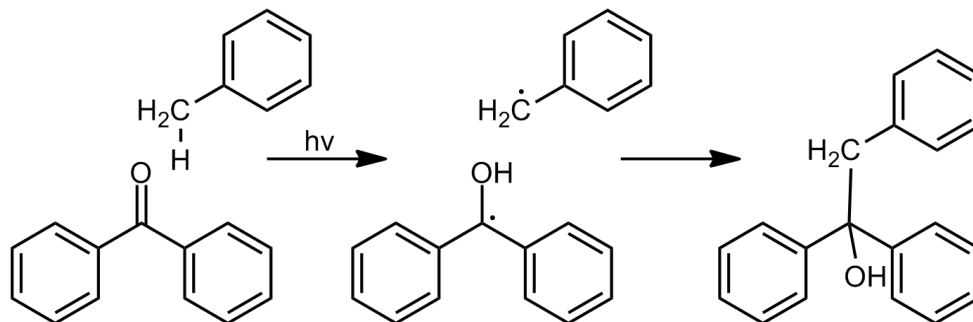


Abbildung 3: Darstellung der photochemischen Vernetzungsreaktion unter Anregung des Benzophenons in den Triplet-Zustand.

Betrachtet man die Photoreaktivität bei Polymeren allgemein so sind manche Reaktionen jedoch ungewollt. Einige Polymere verändern ihre chemische Struktur und bekommen unerwünschte Eigenschaften. Solche photochemischen Reaktionen leiten den Alterungsprozess von Polymeren ein. Auch hier führt die Lichtabsorption zur Veränderung der Elektronenkonfiguration bzw. zum Übergang in einen angeregten Zustand. Für die alternden Polymere ist es wesentlich, dass die Energiedifferenz

zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen größer als die Dissoziationsenergie der chemischen Bindung ist. In diesem Fall kann es zu Kettenspaltungen oder Umlagerungen kommen, wodurch ein Polymer sowohl spröde werden kann, als auch sich farblich verändern kann. Beide Phänomene sind bei den meisten Polymeren unerwünscht.

2.1.4 Polyimid

Polyimide (PI) sind Hochleistungskunststoffe, deren wichtigstes Strukturmerkmal die Imidgruppe ist. Besonders aromatische Polyimide sind in der Werkstofftechnik als feuerfestes Material in Gebrauch. Durch ihre Nicht-Entflammbarkeit, den fehlenden Schmelzpunkt und die langsame Zersetzung erst bei über 500°C, sind Polyimidfasern eine sehr gute Alternative zum Werkstoff Asbest. Man findet diesen Werkstoff zum Beispiel in der Raumfahrttechnik sowie auch in der Mikroelektronik.^[21] Jedoch ist die Verarbeitung des Polyimids aufgrund der schlechten Löslichkeit und durch den fehlenden Schmelzpunkt sehr umständlich.

Die Eigenschaft eines Polyimids mechanisch-, lösungsmittel- und temperaturstabil zu sein rührt aus der besonderen Konstellation von Elektronendonatoren und -akzeptoren. Der sogenannte „Charge Transfer“ (CT) Effekt verstärkt die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Polymerketten. Die niedrigsten nichtbesetzten Molekülorbitale (LUMO) in der Benzophenongruppe fungieren als Elektronenakzeptoren, wohingegen die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) der Imidgruppe als Elektronendonatoren wirken (s. Abbildung 4). Durch diesen Elektronentransfer entsteht eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Polymerketten.^[10, 22-24]

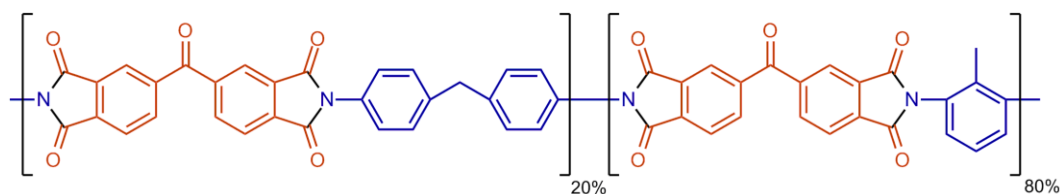


Abbildung 4: Chemische Struktur des Polyimid Lenzing P84® zur Verdeutlichung des „Charge-Transfer“ Effektes; rot = Elektronenakzeptoren bzw. LUMOs, blau = Elektronendonatoren bzw. HOMOs.

Polyimide werden gängiger Weise über einen zweistufigen Prozess hergestellt. Jedoch kann das kommerzielle Polyimid Lenzing P84® auch in einem einstufigen Verfahren produziert werden, welches die Handhabung vereinfacht.^[25, 26]

Zunächst soll hier der zweistufige Prozess dargelegt werden. Beim zweistufigen Prozess werden die aromatischen Diamine mit dem Benzophenontetracarbonsäureanhydrid umgesetzt. Dies ist die eigentliche Polymerisation. Im zweiten Schritt findet eine Kondensationsreaktion statt, bei der unter erhöhter Temperatur Wasser abgespalten wird und die Imidgruppen gebildet werden (s. Abbildung 5).^[25]

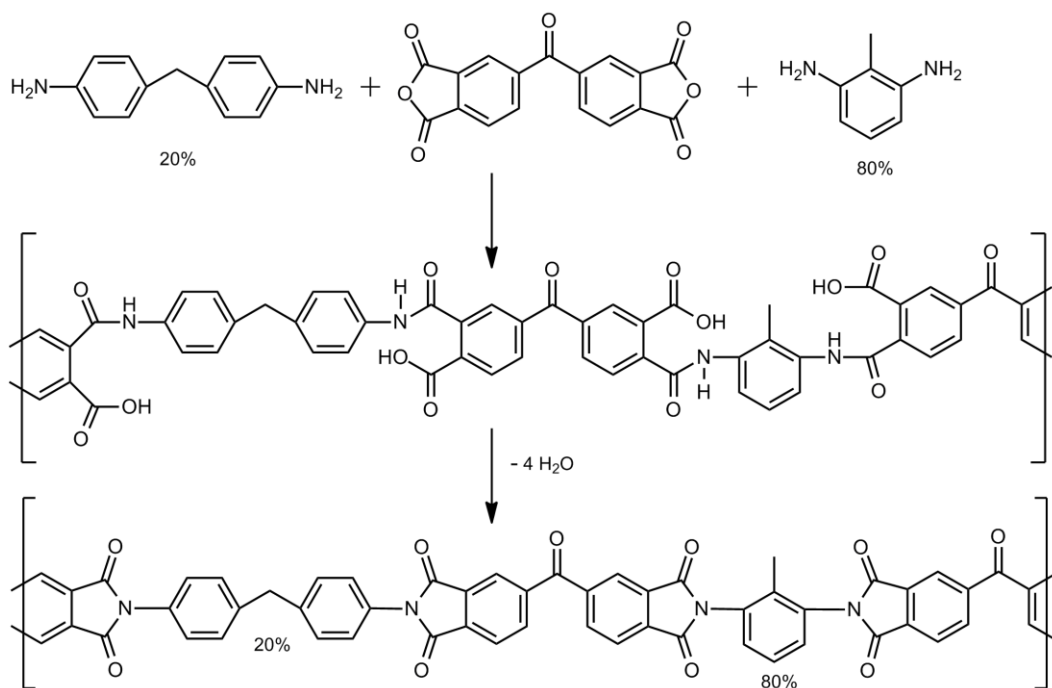


Abbildung 5: Reaktionsschema zur Synthese des Polyimid Lenzing P84® im zweistufigem Prozess.

Wie schon erwähnt kann das Lenzing P84® auch in einem einstufigen Prozess hergestellt werden. Dieser einstufige Prozess besteht aus der Polykondensation von Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid mit aromatischen Diisocyanaten in einem aprotisch polaren Lösungsmittel (s. Abbildung 6). Die Besonderheit an dieser Herstellung ist, dass man in nur einem Schritt ein vollständig imidiertes Polymer in gelöster Form erhält, obwohl es sehr schlecht löslich ist. Das bedeutet: Mit diesem Prozess kann das Polyimid Lenzing P84® mit größeren Molmassen synthetisiert und verarbeitet werden. Sobald das Polyimid gefällt oder generell in fester Form erhalten wird, ist es nicht mehr möglich es noch handhabbar zu lösen.^[25-27]

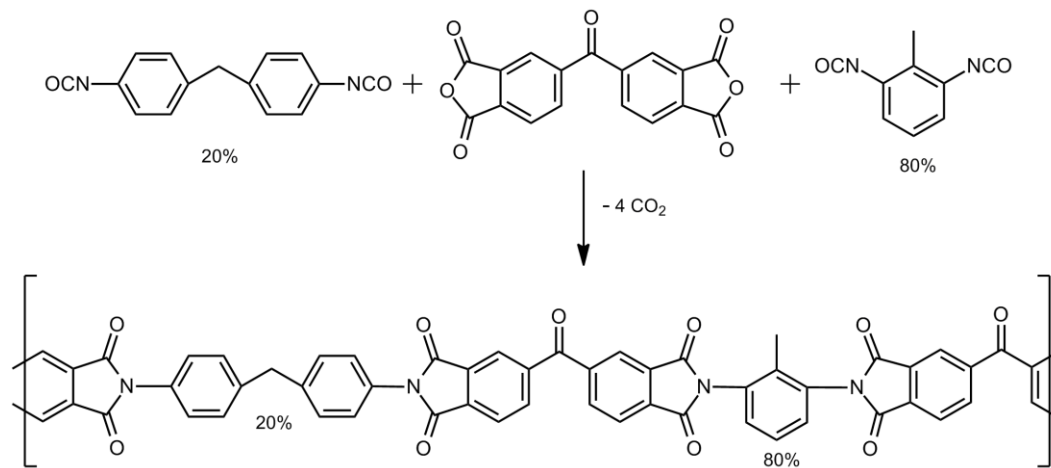


Abbildung 6: Reaktionsschema zur Synthese des Polyimid Lenzing P84® im einstufigen Prozess.

2.2 Membranherstellung

In der Membrantechnologie haben sich einige Herstellungsmethoden etabliert. Das für die Polymermembranen am häufigsten angewandte Prinzip ist die Phasenseparation (PS). Dabei startet man mit einer konzentrierten Polymerlösung, welche auf eine Oberfläche gerakelt wird und anschließend durch unterschiedliche Induzierungsverfahren zu einer Phasenseparation gebracht wird. Zum einen ist es möglich ein Nichtlösungsmittel über die Dampfphase in die Polymerlösung einzubringen und die Phasenseparation zu induzieren. Diese Herstellung nennt man „Vapor Induced Phase Separation“ (VIPS) und ist einer der ältesten angewandten Membranherstellungsprozesse (1918, Zsigmondy).^[28] Zum anderen kann über eine Temperaturerniedrigung der Polymerlösung eine Phasenseparation eingeleitet werden. Dieser Prozess wird „Thermal Induced Phase Separation“ genannt (TIPS). Zusätzlich gibt es noch die „Evaporation Induced Phase Separation“ (EIPS) und die sehr oft angewandte „Nonsolvent Induced Phase Separation“ (NIPS). Die beiden Letzteren haben in dieser Arbeit Anwendung gefunden und werden in den nächsten Abschnitten (2.2.1. und 2.2.2.) genauer erläutert.

2.2.1 Fällungsmittelinduzierte Phasenseparation

Die Fällungsmittelinduzierte Phasenseparation oder auch im Englischen „Nonsolvent Induced Phase Separation“ (NIPS) ist der am weitesten verbreitete Herstellungsprozess für Polymermembranen. Technisch ist dieser Prozess relativ einfach umzusetzen, da nur mit Flüssigkeiten gearbeitet wird und keine Dämpfe erzeugt werden müssen. Dies ist besonders in Hinsicht auf die Arbeitssicherheit und Emission von Giftstoffen relevant. Jedoch ist das Verfahren sehr komplex und es gibt viele Parameter, welche das Produkt stark beeinflussen.

Wie bei allen Phasenseparationsprozessen startet man mit einer thermodynamisch stabilen Polymerlösung, welche auf einen geeigneten Untergrund (Metall, Glas oder Vlies) gerakelt wird. Danach kommt der dünne Polymerlösungsfilm in ein Fällungsbad, bestehend aus einem Nichtlösungsmittel für das Polymer. Das Fällungsmittel und das Lösungsmittel müssen miteinander mischbar sein. Damit liegt bei diesem Fällungsprozess ein Dreikomponentensystem vor. Durch das Eintauchen des Polymerfilms in das Fällungsbad wird das Lösungsmittel durch das Fällungsmittel ausgetauscht. Um diesen Vorgang näher zu beschreiben, wird ein Dreieckdiagramm zu Hilfe genommen (s. Abbildung 8 und 9). Jede Ecke des Dreieckdiagramms steht für 100 % einer Komponente (Polymer, Lösungsmittel, Fällungsmittel). Die Binodale trennt den thermodynamisch stabilen Bereich von dem thermodynamisch instabilen Bereich und beschreibt somit die Mischungslücke des Systems. Zusätzlich gibt es noch die Spinodale, welche für manche Systeme den metastabilen Bereich abgrenzt. Bevor nun der Verlauf der Kurve in dem Dreiphasendiagramm beschrieben wird, ist es wichtig anzumerken, dass dieser Verlauf, wie in folgender Abbildung 7, zeitlich abhängig ist. Dabei wird nur das Volumen des Polymerfilms beachtet, wohingegen das Fällungsbad unendlich groß ist (s. Abbildung 7).

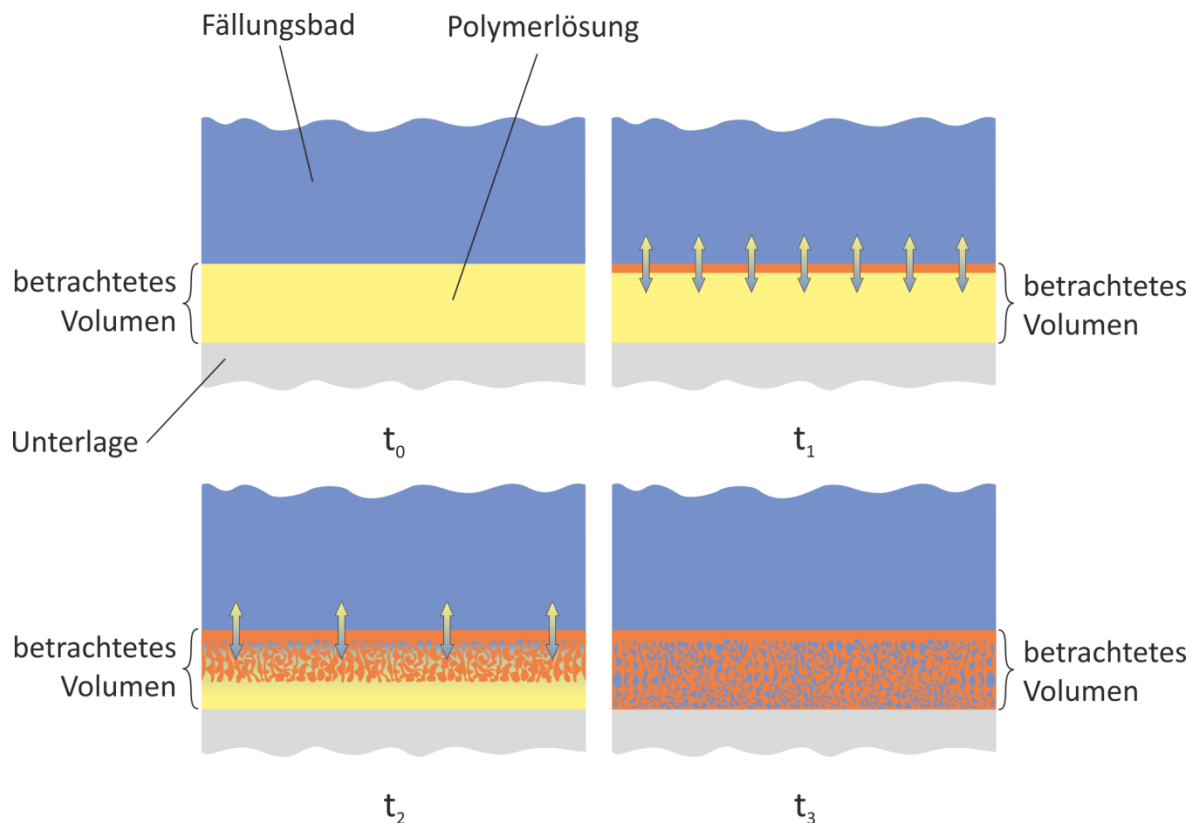


Abbildung 7: Schematische und vereinfachte Darstellung zum Ablauf des Fällungsprozesses in Abhängigkeit von der Zeit t mit Hinweis auf das zu betrachtende Volumen und Pfeilen zur Symbolisierung des Lösungsmittelaustausches.

Der Punkt A im folgenden Dreiecksdiagramm kennzeichnet die Mischung der Polymer- bzw. Rakellösung. Sobald der gerakelte Polymerfilm in das Fällungsbad eingetaucht wird, wird aus dem Zweikomponenten- ein Dreikomponentensystem, da nun der Lösungsmittelaustausch stattfindet. Das Dreikomponentensystem bewegt sich noch im thermodynamisch stabilen Bereich auf die Binodale bzw. auf die Spinodale, also auf die Mischungslücke, zu. Sobald das Dreikomponentengemisch (Polymer / Lösungsmittel / Fällungsmittel) den Punkt B erreicht, beginnt die spontane Phasenseparation. Der darauf folgende, weitere Austausch des Lösungsmittels durch das Fällungsmittel führt zum weiteren Erstarren der polymerreichen Phase. Im Zustand C ist der Fällungsvorgang abgeschlossen und das Lösungsmittel vollkommen durch Fällungsmittel ausgetauscht. Es liegen nun zwei Phasen vor: Eine polymerreiche feste Phase, deren Zusammensetzung durch den Punkt D gegeben ist und gleichzeitig das Membrangerüst bildet sowie eine flüssige Phase ohne Polymeranteile, durch den Punkt E gekennzeichnet, die das mit Fällungsmittel gefüllte Porenvolumen darstellt (s. Abbildung 8).

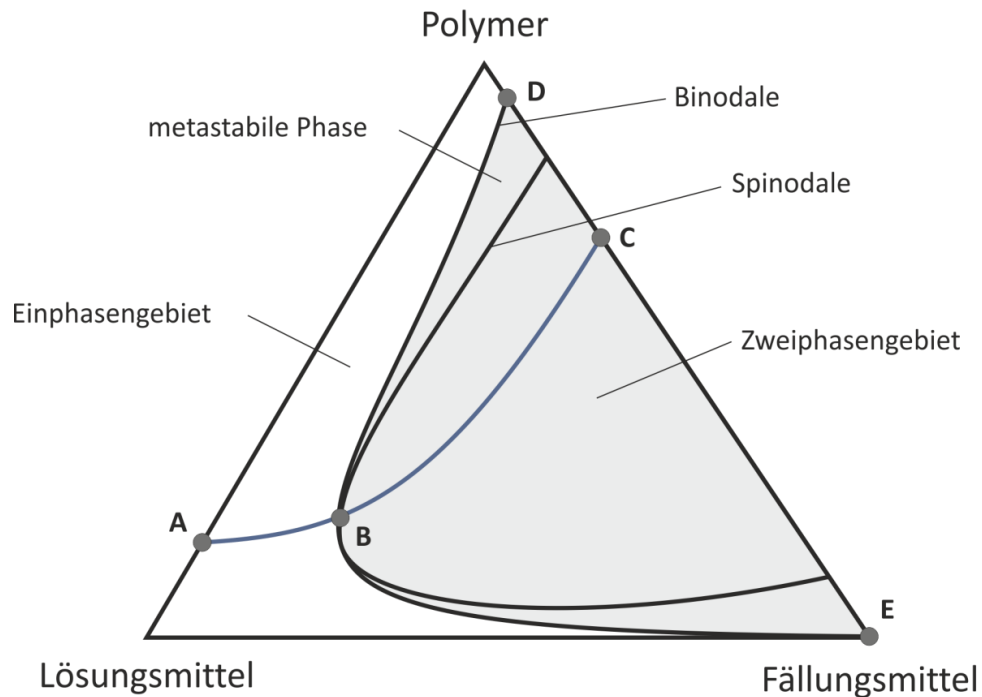


Abbildung 8: Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur näheren Erklärung der Membranbildung bei einem spontanen Fällungsprozess.

Anders wäre es, wenn sich das System bei Punkt B in einen metastabilen Bereich bewegen würde (s. Abbildung 9). Beim Erreichen des Punkts B tritt ein verlangsamer Fällungsprozess auf. Dieser hat zur Folge, dass die Bildung von Fällungskeimen und deren Auflösung nahezu im Gleichgewicht stehen. Es tritt keine spontane Fällung ein. Durch weiteren Lösungsmittelaustausch würden die Fällungskeime wachsen bis das gesamte Polymer ausgefallen ist. An Punkt C ist der Fällungsvorgang wieder abgeschlossen und Punkt D und E kennzeichnen erneut die zwei vorliegenden Phasen.

Im Vergleich der beiden Fällungsverläufe, unter besonderer Betrachtung der Endpunkte C, wird schnell klar, dass der spontane Fällungsprozess und der verlangsamte Fällungsprozess zu unterschiedlichen Membranstrukturen führen müssen. Die Membran, hergestellt durch einen gehemmten und damit verlangsamen Fällungsprozess, müsste im Gesamten betrachtet dichter sein als bei einer spontanen also schnellen Fällung. Dieses Phänomen kann tatsächlich bei verschiedenen Fällungsmitteln beobachtet werden. Wenn das Fällungsmittel eine höhere Affinität zum Lösungsmittel hat oder ein besseres Fällungsmittel für das Polymer ist, so fällt das Polymer spontan aus, da das System sofort das Zweiphasengebiet erreicht. In diesem Fall erhält man eine Membran, welche viele fingerartige Poren, sogenannte „Macro

Voids“, aufweist (s. Abbildung 10a). Die Membran besitzt somit eine offenere Struktur. Bei der Verwendung eines Fällungsmittels mit einer geringen Affinität zum Lösungsmittel oder mit schlechteren Fällungseigenschaften für das Polymer, erhält man eine Membran mit einer kompletten gleichmäßigen Schwammstruktur, welche aus der langsamen Bildung von Fällungskeimen resultiert. Die Membran hat somit eine dichtere Struktur (s. Abbildung 10b).

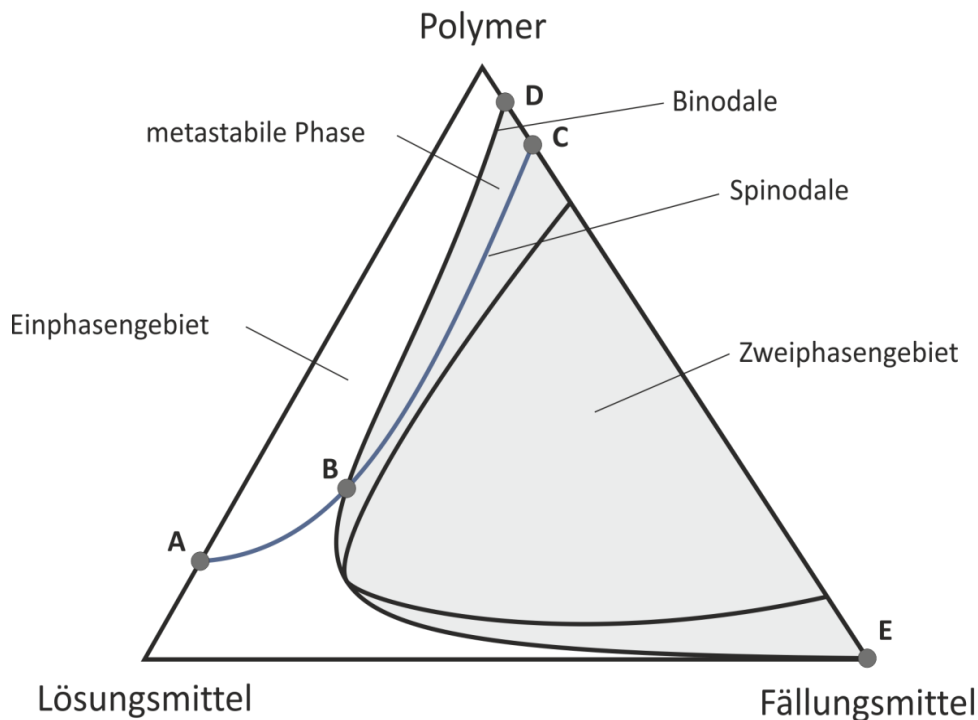


Abbildung 9: Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur näheren Erklärung der Membranbildung bei einem verlangsamten Fällungsprozess.

Desweiteren ist es möglich die Struktur einer Membran zu kontrollieren, indem der Polymeranteil in der Rakellösung variiert wird. Bei höherem Anteil ist der gesamte Polymeranteil in der polymerreichen Phase höher und es resultiert eine dichtere Struktur. Dies gilt analog bei geringeren Polymeranteilen. Durch Hinzufügen von Fällungsmittel in die Rakellösung kann der Startpunkt A für die Membranfällung zur Binodalen verschoben werden. Dies bewirkt eine schnellere Fällung, da der „Weg“ durch das Einphasengebiet kürzer geworden ist. Die Auswirkungen sind unterschiedlich und vielfach.^[1, 2, 29-33] In dieser Arbeit wurden diese Effekte angewandt und eingehend diskutiert.

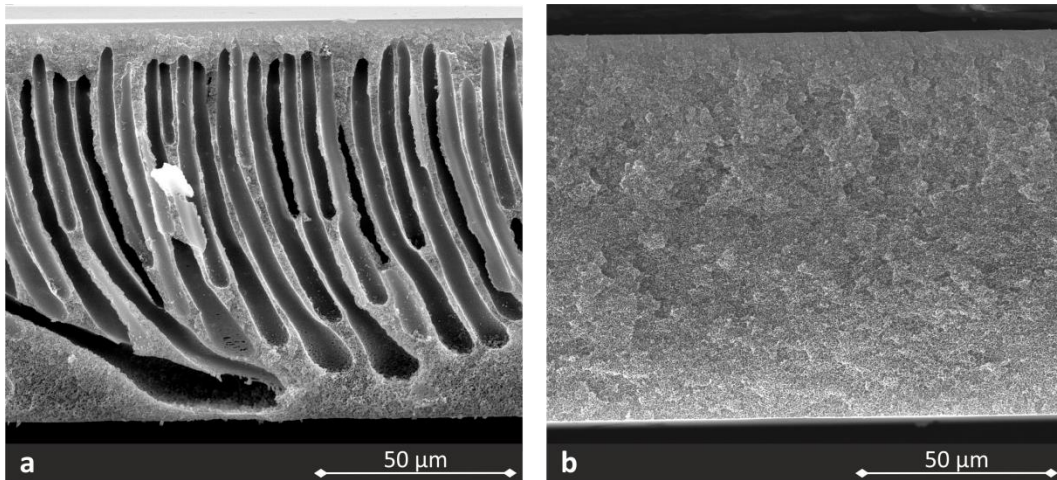


Abbildung 10: Querschnitt zweier Polyimid Lenzing P84® Membranen aus Vorversuchen dieser Arbeit zur Erläuterung einer Fingerporenstruktur (a) und einer Schwammstruktur (b): a = 22 %ige Polyimidlösung angesetzt in DMF gefällt in Wasser; b = 22 %ige Polyimidlösung angesetzt in DMF gefällt in Ethanol.

2.2.2 Verdampfungsinduzierte Phasenseparation

Die Verdampfungsinduzierte Phasenseparation oder auch im Englischen „Evaporation Induced Phase Separation“ (EIPS), ist besonders für die Herstellung von Dünnschichtkompositmembranen geeignet. Der Herstellungsprozess ist im Gegensatz zur Fällung nicht so komplex und anfällig für Fehlproduktionen durch leicht schwankende Parameter. Für einen kontinuierlichen Prozess ist ein erheblicher Aufwand notwendig, da eine größere Menge von teils giftigen Lösungsmitteln verdampft werden muss. Aus sicherheitstechnischer Sicht ist dies ein größeres Risiko. Dazu kommt, dass viel Energie für Wärme aufgebracht werden muss, deren Verlust mit Wärmetauschern jedoch begrenzt werden kann.

Wie bei allen Phasenseparationsprozessen wird eine Polymer- bzw. Rakellösung hergestellt und auf ein geeignetes Trägermaterial / Stützmembran aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass die Poren der Trägermembran nicht verstopfen. Zum Teil reicht eine hohe Viskosität der Rakellösung aus, um das Einsickern der Polymerlösung in die Poren zu verhindern. Der häufigste Fall ist jedoch, dass eine Imprägnierung der Stützmembran von Nöten ist. Dabei muss auf die Verträglichkeit von Imprägnierlösung mit der Stützmembran und der Polymerlösung geachtet werden. Imprägnierlösungen, die ein gutes Fällungsmittel für das aufzubringende Polymer sind, sind genauso ungeeignet wie jene, die einen starken Quellungseffekt der Stützmembran aufweisen. Bei Ersteren ist es

nicht möglich einen defektfreien Film herzustellen. Bei Letzteren können nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Auswaschen der Imprägnierung Verformungen auftreten. Beides führt zu späteren Anwendungsproblemen, weshalb der Prozess für die jeweilige Kombination aus Stützmembran und Rakellösung optimiert werden muss.

Eine weitere Herausforderung bei diesem Membranherstellungsprozess ist die feine Auftragung der Polymerfilmlösung auf die Stützmembran. Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels können die gelösten Polymerketten sich noch lange umorientieren und so eine sehr dichte Struktur / Packung bilden. Dies führt dazu, dass für eine gute Permeabilität im Filtrationsprozess ein nur sehr dünner Polymerfilm erforderlich ist. Der Vorteil für solch eine Dünnschichtkompositmembran ist ihr guter relativ einfacher Rückhalt.

2.2.3 Einflussfaktoren und Reproduzierbarkeit

Die Einflussfaktoren bei einem Phasenseparationsprozess sind vielseitig. Beginnend bei der Polymerkonzentration der Rakellösung, welche einfach zu handhaben ist, bis hin zur Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur, welche insbesondere wetterabhängig sind. Die Polymerkonzentration der Rakellösung ist ein Parameter, mit dem die Filmdicke von Dünnschichtkompositmembranen oder auch die Struktur von Fällungsmembranen kontrolliert werden kann. Ebenso ist der Einfluss von Lösungsmittelanteilen im Fällungsbad oder Fällungsmittelanteilen in der Rakellösung sehr groß. Beim Fällungsprozess ist es so möglich den Verlauf der Fällung zu steuern und somit die Struktur, sei es eine offenere oder eine dichtere Struktur, vorherzusagen. Bei einer Dünnschichtkompositmembran könnten ebenso zusätzliche Lösungsmittel oder Additive in der Rakellösung, die Struktur der selektiven Schicht beeinflussen. Allgemein sind Zusätze ein probates Mittel um Eigenschaften von Polymermaterialien zu verbessern. Additive oder Blockcopolymere, welche eine hohe Tendenz zur Mizellenbildung haben, bilden Poren oder zu mindestens eine offenere Struktur. Ganz aktuell sind die „Mixed-Matrix-Membranen“ (MMM), wobei den Polymerlösungen Additive wie Zeolite, Metal-Organic Frameworks (MOFs) usw. hinzugegeben werden. Diese Additive verändern die

Eigenschaften einer Membran. Zum Beispiel kann eine hydrophobe Membran hydrophiliert werden.^[1, 11, 34-37]

Die zuvor genannten Parameter können sehr gut kontrolliert werden und sind keine kritischen Punkte für die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung von Membranen, sondern fördern sie unter Umständen. Kritische Parameter, welche natürlich mit großem technischem Aufwand in den Griff zu bekommen wären, sind, wie schon angedeutet, die Temperatur und Luftfeuchtigkeit der Umgebung. Nach jedem Rakelprozess gibt es einen Zeitraum, in dem der dünne gelöste Polymerfilm den Umgebungsverhältnissen ausgesetzt ist. Diese Phase der Produktion kann gewollte positive Veränderung haben. Durch das Abdampfen der Lösungsmittel wird die Polymerkonzentration nahe der Oberfläche des Polymerlösungsfilms erhöht und somit die selektive Schicht der Membran dichter (vgl. Abbildung 7). Dabei ist leicht zu erkennen, dass die Temperatur beim Verdampfungsprozess eine große Rolle spielt. In dieser Phase der Produktion kann jedoch auch schon bei einer geringen Luftfeuchtigkeit der Fällungsprozess ungewollterweise einsetzen. Dies führt zu Defekten bei Fällungs- und Dünnschichtkompositmembranen. Somit ist es also wichtig, diese Parameter bei der Herstellung zu kontrollieren um die Reproduzierbarkeit der hergestellten Membranen zu gewährleisten. Dies stellte in dieser Arbeit eine besondere Herausforderung dar.

2.3 Stand der Technik

Polyimide besitzen eine hohe chemische, mechanische und Lösungsmittelstabilität verbunden mit einer sehr guten Temperaturbeständigkeit und sind somit bestens zur Herstellung von Membranen geeignet.^[1, 38] Durch diese Eigenschaften dominieren die Polyimide den Bereich der oNF- und Gasseparationsmembranen, wodurch die meisten dieser Membranen zurzeit aus Polyimid hergestellt werden.^[39] Das Polyimid Lenzing P84® ist das am häufigsten verwendete Polyimid im Bereich der oNF-Membranen, da seine Grundstabilität besonders hoch gegenüber den meisten Lösungsmitteln ist.^[8, 13] Vor kurzem kommerzialisierte Evonik zwei neue oNF-Membranen, nachdem sie Membrane Extraction Technology (MET) aufkauften. Die Membranen tragen die Namen

PuramemTM und DuramemTM. Letztere ist die vernetzte und damit komplett Lösungsmittelstabile Version.^[38]

Dieser Kommerzialisierung gingen viele wissenschaftliche Arbeiten voraus, in denen die Herstellungsparameter variiert wurden, um deren Einfluss auf Fluss und Rückhalt zu bestimmen. Die einflussreichsten Parameter sind die Polymerkonzentration in der Rakellösung, zusätzliche Lösungsmittel in der Selbigen und Verdampfungszeiten vor der Fällung.^[1] See-Toh et al. zeigten, dass durch einen steigenden Anteil an Dioxan in der Rakellösung der Rückhalt einer Membran verbessert werden kann. Dabei wird jedoch gleichzeitig die Permeabilität reduziert.^[40] Zudem zeigen REM-Bilder des Membranquerschnitts, dass mit steigendem Dioxangehalt die Membranstruktur immer mehr Schwammstruktur aufweist.^[31] Dies erzeugt eine höhere Druckstabilität der Membran.^[41] Des Weiteren zeigten Soroko et al., dass eine Verdampfungszeit des Lösungsmittels vor der Fällung ebenfalls einen Einfluss auf die Membraneigenschaften hat. Dabei ist jedoch zu beachten, ob additive Lösungsmittel in der Rakellösung verwendet werden. Zum Beispiel steigt der Rückhalt der Membran bei gleichzeitig reduzierter Permeabilität mit längerer Verdampfungszeit, wobei dieser Effekt mit zusätzlichen additiven Lösungsmitteln, welche einen hohen Dampfdruck aufweisen, verstärkt wird.^[32]

Von Vanherck et al. wurde besonders die Vernetzung des Polyimids in Hinsicht auf oNF-Membranen untersucht. Dazu stellten sie Membranen aus Polymerlösungen bestehend aus Lenzing P84®, DMF und Dioxan her. Diese wurden in einem quellenden Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol und Toluol, eingelegt, welche mit verschiedensten Diaminen versetzt waren. Es zeigte sich, dass die Membranen vernetzten und so komplett lösungsmittelstabil wurden. Die Rückhalteigenschaften wurden dabei jedoch nicht verändert.^[9] Des Weiteren vereinfachten sie diese Herstellung indem sie dem Fällungsbad die vernetzenden Diamine beifügten und so die Vernetzung während der Fällung durchführten.^[42] Dieses Prinzip der Vernetzung wurde von Qiao und Chung auch zur Herstellung einer auf Lenzing P84® basierenden Pervaporationsmembran zur Aufspaltung des Azeotrops Isopropanol/Wasser erfolgreich angewandt.^[43] Zuerst wurde jedoch dieses Vernetzungsprinzip von Liu et al. eingehend für verschiedene Membranen

in der Gasseparation getestet.^[3, 5, 6] Des Weiteren berichteten 2009 Shao et al. von einer Methode zur Vernetzung der Membranen mit Diaminen über die Gasphase.^[44]

Das am wenigsten untersuchte Vernetzungsprinzip ist die Photovernetzung. Kita et al. berichteten 1994 zum ersten Mal von einer UV-vernetzten Polyimidmembran für die Gasseparation.^[45] Dabei wurde mit steigender Bestrahlungszeit der Permeabilitätskoeffizient reduziert und die Selektivität erhöht. Tanihara et al. nutzen die Photovernetzung zur Herstellung von Pervaporationsmembranen aus Polyimid für die Trennung des Gemisches Aceton/Cyclohexan, jedoch mit geringem Erfolg. Sie stellten eine Verringerung der Permeabilität fest, welche nur von einer minimalen Erhöhung der Selektivität begleitet wurde.^[46] Weitere Untersuchungen von Matsui et al. zeigten die gleichen Tendenzen mit ebenso mäßigem Erfolg und konnten feststellen, dass die eigentliche Vernetzung nur an der Oberfläche stattfindet.^[47, 48] Kang et al. waren die ersten, welche eine frisch aufgetragene Polymerlösung vor der Fällung mit UV bestrahlten. Dabei verwendeten sie als Additiv in der Polymerlösung einen niedermolekularen Photoinitiator, um den Polymerfilm zu vernetzen. Sie zeigten, dass mit steigender Bestrahlungszeit die Gasseparationsmembran dichter wurde. Die Selektivität stieg, was jedoch mit einer Reduzierung der Permeabilität einherging.^[49]

Die bis hierher betrachtete Membranherstellungstechnik basiert auf der Fällung eines Polymers, wodurch eine integral-anisotrope-Membran erhalten wird. Eine weitere Option ist die Herstellung von Dünnschichtkompositmembranen. Im Review von Lau et al. wird klar, dass der hauptsächliche Fokus für diesen Membrantyp momentan auf der Wasseraufbereitung liegt. Alle wesentlichen Membranen z.B. für die Umkehrosmose werden zurzeit aus aromatischem Polyimiden über eine Grenzflächenpolymerisation hergestellt. Dennoch wird auch von einer auf Polyamid basierten oNF-Membran berichtet.^[50] Die momentan am häufigsten angewandte Technik zur Erzeugung einer Dünnschichtkompositmembran ist die Grenzflächenpolymerisation. Dabei werden die Reaktanten in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln jeweils in und auf einer porösen Membran platziert, so dass an der Grenzfläche eine Polymerisation stattfindet und somit eine selektive Schicht auf der porösen Membran ausgebildet wird.^[51] Über diesen Prozess stellten Kosaraju und Sirkar auf einer mikroporösen Polypropylenmembran einen dünnen selektiven Film her. Als Reaktionssystem für die

Grenzflächenpolymerisation verwendeten sie Polyethylenimin und Isophthaloyldichlorid, wodurch eine oNF-Dünnschichtkompositmembran erhalten wurde.^[52] Auch Peyravi et al. berichteten von der Herstellung einer oNF-Dünnschichtkompositmembran mit demselben Reaktandensystem, jedoch auf einem modifizierten Polysulfon-Support.^[53] Ein weiteres Beispiel zur Herstellung einer oNF-Dünnschichtkompositmembran über eine Grenzflächenpolymerisation lieferten Solomon et al. indem sie die Trennschicht mit dem Reaktandensystem aus Trimesoylchlorid und m-Phenylendiamin, welches momentan Standard ist, auf einer PI-UF-Membran herstellten. Diese so hergestellten Membranen sind auch in Lösungsmitteln wie DMF, DMSO und NMP stabil.^[54] Momentan werden diese Membranen optimiert und über erste Erfolge wurde schon berichtet.^[55] Eine ganz andere Methode zur Herstellung von oNF-Dünnschichtkompositmembranen verfolgten Florian et al. indem ein Reaktionsgemisch direkt auf eine Polyacrylnitril-Ultrafiltrationsmembran gerakelt wurde, so dass ein 2 µm dicker vernetzter Polyurethanfilm als selektive Schicht auf der porösen Membran entstand.^[56] Diese Methode wird momentan optimiert.

Der Überblick über die bisher durchgeführten Arbeiten zeigt, dass die Herstellung von oNF-Membranen noch am Anfang der Entwicklung steht. Erst in den letzten 10 Jahren wurden neue Konzepte und Membranen entwickelt, um den hohen Anforderungen in diesem Bereich gerecht zu werden. Dabei ist die Ausreifung zu einem optimalen industriellen Herstellungsprozess noch nicht abgeschlossen. Dies lässt sich leicht anhand der nur vereinzelt kommerzialisierten Membranen fest machen. Darum soll besonders in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die mögliche Umsetzung in einem kontinuierlichen Produktionsprozess gelegt werden.

2.4 Stofftransport durch Membranen

Der Fluss durch eine Membran kann allgemein immer durch eine Triebkraft F_t beschrieben werden. Diese Triebkraft definiert sich als eine Potenzialdifferenz Δf über die Membrandicke l .

$$F_t = \Delta f / l$$

Gleichung 8

In den meisten Membranprozessen handelt es sich bei der Potenzialdifferenz Δf entweder um eine Differenz im chemischen Potenzial $\Delta\mu$ oder im elektrischen Potenzial Δe . Würde keine externe Triebkraft an das System angelegt, so würde anfangs ein Transport durch die Membran erfolgen bis die Potenzialdifferenz ausgeglichen ist. In einem Membrantrennprozess wird jedoch die Triebkraft beispielsweise in Form eines Druckgradienten konstant gehalten, so dass sich ein stationärer Zustand mit konstantem Fluss durch die Membran einstellt. Zur Erklärung des beobachteten Stofftransports wurden im 19. Jahrhundert zwei verschiedene Modelle vorgeschlagen. Für dichte Membranen und solche, die eine dichte selektive Schicht aufweisen, wurde das Lösungs-Diffusion-Modell, im Englischen „Solution Diffusion Modell“, angewandt, während poröse Membranen durch das Porenfluss-Modell, im Englischen „Pore Flow Modell“, beschrieben werden konnten. Wie es die Namen schon erkennen lassen, ist der größte Unterschied, dass zum einen ein konvektiver Fluss bestimmt werden soll und zum anderen ein diffusionsgesteuerter Fluss. Genauer erklärt bedeutet das, dass innerhalb der porösen Membran der Druck p abnimmt und somit auch das chemische Potenzial μ_i . Die chemische Aktivität γ_i bzw. die Konzentration c_i der permeierenden Komponente i (Lösungsmittel bzw. Wasser) bleibt konstant. Bei einer nicht porösen Membran jedoch bleibt der Druck p innerhalb der Membran konstant. Die Konzentration c_i und damit verbunden die chemische Aktivität γ_i fallen ab und weisen nach der Trennschicht einen hohen Wert auf, da nun reines Lösungsmittel vorliegt. Das chemische Potenzial μ_i nimmt im Verlauf der Flussrichtung ab (s. Abbildung 11).^[1, 29]

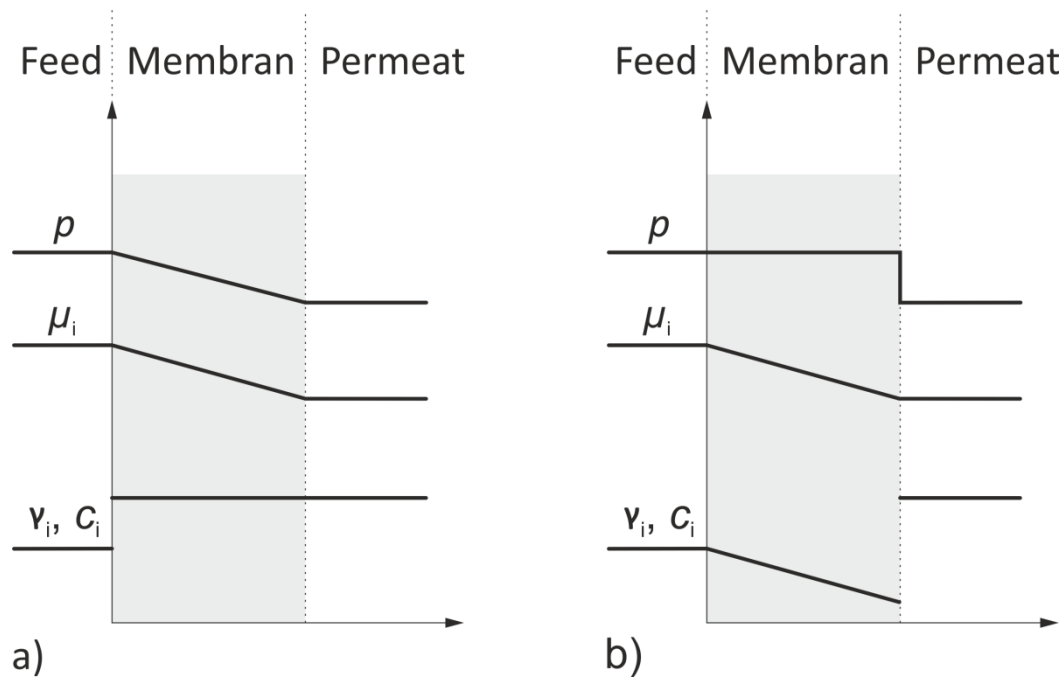


Abbildung 11: Druckgetriebener Stofftransport durch eine Membran bezogen auf a) das Porenfluss-Modell und b) das Lösungsdiffusion-Modell bei einer „Oberflächenfiltration“.

2.4.1 Porenfluss-Modell

Beim Porenfluss-Modell erfolgt der Transport durch die Membran konvektiv in persistenten, relativ großen ($> 2 \text{ nm}$) Poren. Die Struktur der Membran sowie die Porenstruktur haben einen großen Einfluss auf den Fluss. Im einfachsten Falle wird, wie durch das Hagen-Poiseuille Gesetz (s. Gleichung 9), der Fluss J durch eine Membran mit einheitlichen zylindrischen Poren beschrieben. Bei dieser Betrachtung wird die Viskosität η des Fluids, der Radius r der Poren, die Dicke l und die Porosität ε der Membran sowie die Tortuosität τ in die Rechnung einbezogen. Die Triebkraft sei der transmembranen Druck Δp .

$$J = \left(\frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau} \right) \frac{\Delta p}{l} \quad \text{Gleichung 9}$$

Der Tortuositätsfaktor ist der erste Ansatz in dieser Gleichung der Realität in Bezug auf die Membranstruktur etwas gerechter zu werden. Definiert wird die Tortuosität als

$$\tau = l_p / l$$

Gleichung 10

mit l als Membrandicke und l_p der tatsächlichen Länge der Pore. Realistische Werte, welche bei Polymermembranen häufig auftreten, liegen zwischen 2 - 2,5.^[30] Diese Werte stehen für relativ stark verzweigte Porensysteme. Bei dem Wert 1 läge der Idealfall vor (s. Abbildung 12).

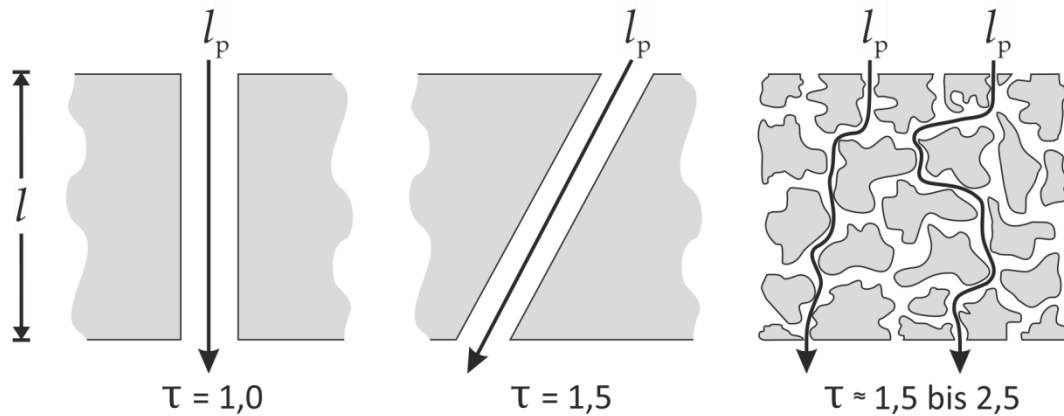


Abbildung 12: Schematische Zeichnung zur Tortuosität τ von verschiedenen porösen Membranen (angelehnt an^[30]).

Eine der Realität gerechter werdende Gleichung in Hinsicht auf poröse Membranen ist die Kozeny-Carman Gleichung (s. Gleichung 11). Bei ihr wird die volumenbezogene spezifische Oberfläche S , welche annähernd eine Funktion von Partikelgrößen ist, mit der die Membranmatrix beschrieben werden kann, und ein weiterer Formfaktor K zur Beschreibung der Poren ergänzt. Somit ergibt sich:

$$J = \left(\frac{\varepsilon^3}{K \eta S^2 (1 - \varepsilon)^2 \tau} \right) \frac{\Delta p}{l}$$

Gleichung 11

Da diese Filtration auf dem Prinzip des Größenausschlusses basiert, welche an der Oberfläche der Membran stattfindet, ist die Konzentration in der Membran konstant und kann somit vernachlässigt werden. Der Druckgradient jedoch wird und muss berücksichtigt werden durch Δp (vgl. Abbildung 11a).^[2, 30]

2.4.2 Lösungs-Diffusions-Modell

Beim Lösungs-Diffusions-Modell kann der Stofftransport in drei Schritte unterteilt werden. Zuerst wird der permeierende Stoff an der Oberfläche der Membran adsorbiert und löst sich im Polymer. Diesem ersten Schritt folgt der zweite diffusive Schritt. Dabei bewegen sich die permeierenden Teilchen ungerichtet auf Grund der Diffusion durch das Membranmaterial, wobei sich jedoch statistisch immer mehr Teilchen von der Seite des höheren Potenzials zur Seite mit niedrigerem Potenzial bewegen. Somit entsteht ein diffusiver Fluss, welcher durch den dritten Schritt, der Desorption, auf der anderen Seite der Membran sichtbar wird (s. Abbildung 13).

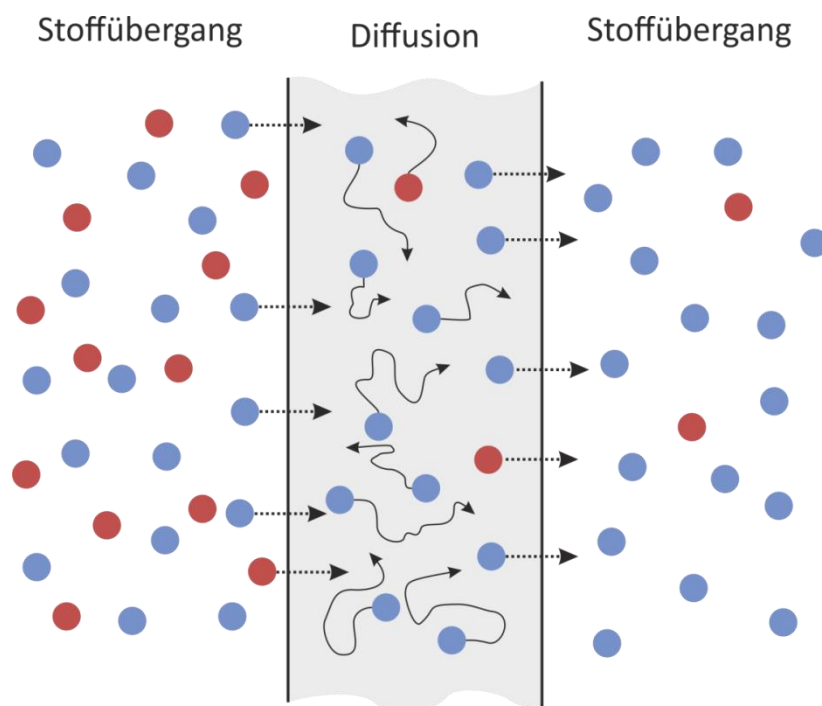


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Stofftransports durch eine dichte Membran via Lösungs-Diffusions-Modell in drei Schritten; rot = retardierter Stoff; blau = permeierender Stoff.

Der Transport in der Polymerschicht erfolgt aufgrund thermischer Fluktuation der Polymerketten. Ein diffundierendes Molekül befindet sich zunächst in einem „Hohlraum“ zwischen den Polymerketten, welcher auch „freies Volumen“ genannt wird. In diesem bewegt das Molekül sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung. Bildet sich nun ein weiteres freies Volumen in einer Distanz, welche gering genug ist um vom diffundierenden Molekül erreicht zu werden, kann das Molekül in diesen Nachbarhohlraum springen. Auf diese Weise können sich Moleküle in zufälligen

Richtungen durch die Membran bewegen. Statistisch werden sie aber in Richtung der niedrigeren Konzentration getrieben, da die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass ein Molekül von der Seite des höheren Potentials zur Seite des niedrigeren Potentials transportiert wird als umgekehrt.

Mathematisch kann der Fluss J durch eine dichte Membran als Folge eines Gradienten im chemischen Potential μ_i der Komponente i beschrieben werden. Das chemische Potential μ wird zur Beschreibung der Diffusion in Membranen herangezogen, da die Triebkräfte aufgrund von Druck, Temperatur, Konzentration und elektrischem Potential in ihr vereint sind. Dies ist sehr praktisch, da in vielen Prozessen mehrere Triebkräfte berücksichtigt werden müssen. Der Fluss J_i der Komponente i durch eine dichte Membran kann deshalb allgemein durch Gleichung 12 ausgedrückt werden.

$$J_i = -L_i \frac{\Delta\mu_i}{dx} \quad \text{Gleichung 12}$$

Dabei ist $\Delta\mu_i / dx$ der Gradient des chemischen Potentials einer Komponente i und L_i ein Proportionalitätsfaktor der Selbigen, welcher das Potentialgefälle mit dem Fluss verbindet. Wenn das chemische Potential auf die Triebkräfte des Konzentrations- und Druckgradienten beschränkt wird, so kann es wie folgt in Gleichung 13 ausgedrückt werden:

$$\Delta\mu_i = RTd\ln(\gamma_i c_i) + V_{mi}\Delta p \quad \text{Gleichung 13}$$

mit γ_i als Aktivitätskoeffizient, c_i als Konzentration, V_{mi} als Molares Volumen der Komponente i und mit p als Druck. Somit kann der Gradient des chemischen Potentials durch die selektive Membranschicht als Lösungsmittelaktivität ($\gamma_i c_i$) beschrieben werden. Da beim Lösungs-Diffusions-Modell die selektive Polymerschicht wie eine reale Flüssigkeit betrachtet wird, ist der Druck bei hohen Drücken konstant und der Druckterm kann vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 11b). Darauf aufbauend ist es möglich den Fluss J durch Kombination der Gleichungen 12 und 13 wie in Gleichung 14 folgt auszudrücken:

$$J_i = -\frac{RTL_i}{c_i} \cdot \frac{\Delta c_i}{dx} \quad \text{Gleichung 14}$$

Gleichung 14 hat nun die gleiche Form wie das Fick'sche Gesetz, wodurch der Term RTL_i / c_i durch den Diffusionskoeffizienten D_i ersetzt werden darf:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{dx} \quad \text{Gleichung 15}$$

Nach der Integration über die selektive Membranschicht l erhält man:

$$J_i = \frac{D_i \cdot (c_{i0} - c_{il})}{l} \quad \text{Gleichung 16}$$

mit c_{i0} als Konzentration auf Feedseite und c_{il} als Konzentration auf Permeatseite. Auch wenn dies eine gute Beschreibung des Lösungs-Diffusions-Modells ist und in den 1970er Jahren gute Vorhersagen auf Basis dieser Rechnungen gemacht werden konnten, stößt diese mathematische Beschreibung besonders bei der Nanofiltration an ihre Grenzen. Zum Teil wird das Lösungs-Diffusions-Modell daher durch eine Kombination aus konvektiven und diffusiven Termen beschrieben. Diese Variationen werden in der Literatur kontrovers diskutiert.^[1, 2, 30, 57]

Aus dem hier mathematisch beschriebenen Lösungs-Diffusions-Modell wird klar, dass die Leistung oder Effektivität einer Membran bezüglich Permeabilität und Rückhalt im Wesentlichen durch den Diffusionskoeffizienten der permeierenden Spezies im gewählten Membranmaterial bestimmt wird. Dieser hängt außer vom permeierenden Stoff, der Temperatur und Konzentration vor allem vom Zustand des Polymers ab. Polymere im Glaszustand weisen aufgrund ihrer starren Struktur deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten auf als Polymere oberhalb der Glasumwandlungstemperatur. Dies hat einen geringeren Fluss, jedoch auch einen besseren Rückhalt zur Folge.^[2, 29] Reines Lenzing P84®, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, hat eine Glasumwandlungstemperatur von 315 °C.^[25, 27] Dies ist für den Rückhalt positiv, da für die meisten organophilen Nanofiltrationsanwendungen dieser Wert nicht überschritten wird. Ganz allgemein gilt, dass der Diffusionskoeffizient umso größer wird, desto freier die Polymerketten in der Membran fluktuieren können. Insbesondere bei einer Quellung

des Polymers in organischen Lösungsmitteln ist dies der Fall. Dabei wird die Glasumwandlungstemperatur erniedrigt und somit werden von der Quellung große Effekte auf die Trennleistung der Membran erwartet.

2.4.3 Konzentrationspolarisation

Die Leistung einer Membran kann oftmals unabhängig vom zutreffenden Transportmodell überschätzt werden, wenn nur der Stofftransport durch die selektive Membranschicht betrachtet wird. Zum einen kann die Stützmembran einen Transportwiderstand aufweisen, was jedoch durch einfachen Austausch der Stützmembran behoben werden kann. Zum anderen kann die sogenannte Konzentrationspolarisation erheblichen Einfluss auf den Prozess nehmen. Hier soll die feedseitige Konzentrationspolarisation in den Mittelpunkt gestellt werden (s. Abbildung 14).

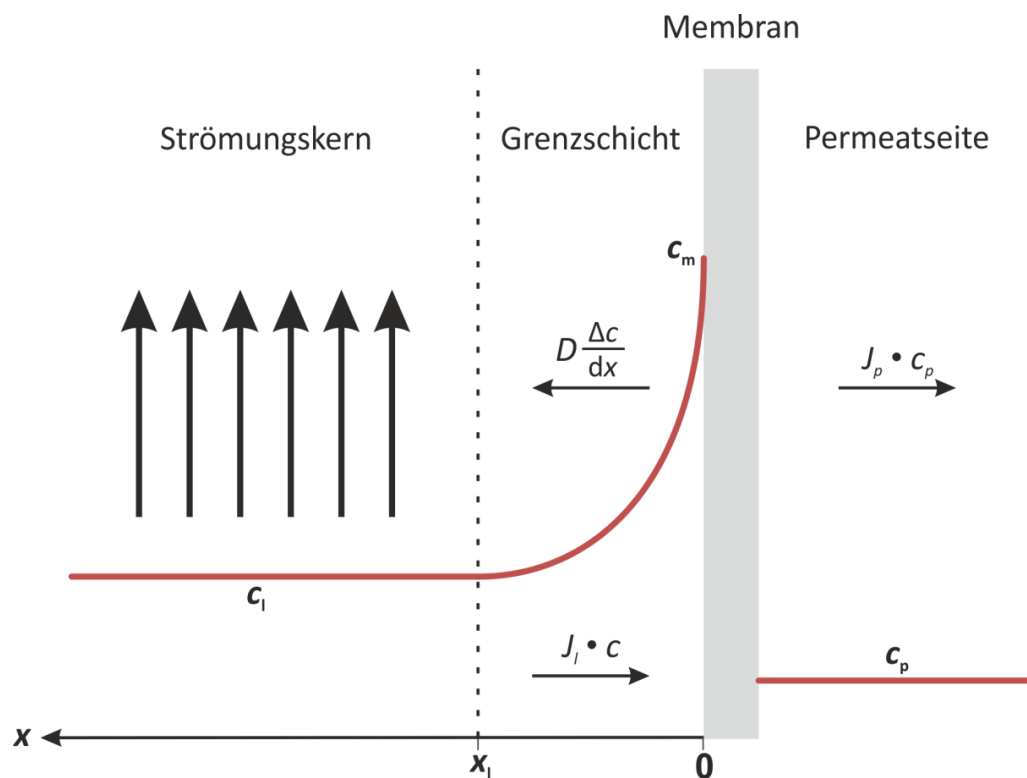


Abbildung 14: Darstellung des Konzentrationsprofils bei einem Prozess mit Konzentrationspolarisation im stationären Zustand.

Da die Membran eine Komponente der gefilterten Lösung zurückhält, wird diese sich auf der Feedseite der Membran anreichern. Die erhöhte Konzentration in der Grenzschicht

nahe der Membranoberfläche erzeugt so einen Diffusionsstrom entgegen den Permeatstrom. Im stationären Zustand müssen die Stoffströme durch die Membran und jene zurück in den Kernstrom insgesamt gleich der Menge der Komponenten sein, welche zugeführt werden. Es ergibt sich somit:

$$J_p c_p = J_l c - D \frac{\Delta c}{dx} \quad \text{Gleichung 17}$$

Dabei ist J der konvektive Fluss, c die Konzentration, D der Diffusionskoeffizient der betrachteten Komponente, c_p die Konzentration der Komponente im Permeat und x die Koordinate bezüglich der Membranoberfläche. Für die Grenzschicht der Dicke x_l gelten folgende Rahmenbedingungen:

$$x = 0 \rightarrow c = c_m \quad \text{Gleichung 18}$$

$$x = x_l \rightarrow c = c_l \quad \text{Gleichung 19}$$

Die Integration von Gleichung 17 in diesen Grenzen liefert:

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_l - c_p} = \frac{J x_l}{D} \quad \text{Gleichung 20}$$

Daraus erhält man durch Umstellen:

$$\frac{c_m - c_p}{c_l - c_p} = \exp\left(\frac{J x_l}{D}\right) \quad \text{Gleichung 21}$$

Das Verhältnis zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Dicke der laminaren Grenzschicht x_l nennt man Stoffübergangskoeffizient k .

$$k = \frac{D}{x_l} \quad \text{Gleichung 22}$$

Zusätzlich kann der intrinsische Rückhalt R_{int} eingeführt werden,

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m}$$

Gleichung 23

welcher nicht direkt messbar ist, jedoch den tatsächlichen Rückhalt einer Membran angibt, da er sich auf das Konzentrationsgefälle über der Membran bezieht. Der messbare Rückhalt bezieht sich dagegen auf den Konzentrationsunterschied zwischen Strömungskern im Feed c_l und Permeat c_p und kann daher niedriger ausfallen. Mit dem intrinsischen Rückhalt R_{int} und dem Stoffübergangskoeffizienten k wird Gleichung 21 zu:

$$\frac{c_m}{c_l} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{int} + (1 - R_{int})\exp\left(\frac{J}{k}\right)}$$

Gleichung 24

Das Verhältnis von c_m zu c_l (s. Gleichung 24) wird als Konzentrationspolarisationsmodul bezeichnet. Dieses Verhältnis wird mit ansteigendem Fluss J und Rückhalt R_{int} sowie mit sinkendem Stoffübergangskoeffizient k erhöht. Das bedeutet, dass sich die Konzentrationspolarisation mit zunehmendem Fluss J bei höherem Rückhalt R_{int} und bei geringerem Massentransferkoeffizient k erhöhen wird. Bei komplettem Rückhalt des abzutrennenden Stoffes ($R_{int} = 1$ und $c_p = 0$) vereinfacht sich die Gleichung 24 zu:

$$\frac{c_m}{c_l} = \exp\left(\frac{J}{k}\right)$$

Gleichung 25

Diese Gleichung 25 ist die Basisgleichung der Konzentrationspolarisation, welche in ihrer einfachen Form die zwei Haupteinflussfaktoren Fluss und Massentransfer für diesen Effekt darstellt.

Zusammenfassend bedeutet dies, wenn eine Membran mit einem nutzbaren Rückhalt einen sehr hohen Fluss aufweist und der Rücktransport des anreichernden Stoffes zu gering ist, wird sich die Konzentration erhöhen und den Fluss reduzieren. Des Weiteren kann aufgrund der erhöhten Konzentration an der Membranoberfläche bei gleichem intrinsischem Rückhalt der messbare praktische Rückhalt zusätzlich verschlechtert werden. Um die Konzentrationspolarisation zu minimieren verwendet die Industrie und Forschung verschiedene Messmethoden und Aufbauten, welche im folgenden Kapitel „Prozessbedingungen“ (s. Kapitel 2.4) angesprochen werden.^[2, 29, 30]

2.5 Prozessbedingungen

Wie schon im vorherigen Kapitel 2.3 angedeutet, hängt die Leistung einer Membran nicht nur von ihrer Art und Beschaffenheit ab, sondern auch von den umgebenden Systemen, welche leistungsminimierende Effekte hervorrufen können. Für einen vorgegebenen Fall lässt sich das Stoffaustauschverhalten an einer Membran durch eine Reihe an Maßnahmen verbessern. Es gibt viele Ansätze zur Lösung solcher Probleme. Zum Beispiel erzeugen vibrierende Membranen hohe Scherraten und rotierende Membranen große Schubspannungen an der Membranoberfläche, welche einen positiven Effekt auf die Verringerung von Konzentrationspolarisation haben. Das Gleiche gilt auch für sogenannte „Feed Spacer“, welche Einbauten in den Membrankanälen sind, um die Strömung möglichst turbulent und den Feed zur Membran hin homogen zu halten. Des Weiteren sind auch Temperaturerhöhungen denkbar, wodurch die Viskosität erniedrigt wird und der Diffusionskoeffizient steigt. Da alle diese Maßnahmen auch Nachteile in sich bergen, wie z.B. Erhöhung der Betriebs- und/oder Investitionskosten, Erschwerung der Montage, Erhöhung des Druckverlustes usw., ist sorgfältig abzuwägen, ob und welche Maßnahmen insgesamt gerechtfertigt sind.^[30]

Im Folgenden sollen in Grundzügen die unterschiedlichen Betriebsweisen mit ihren Vor- und Nachteilen dargestellt werden sowie ihre Ausführung bzw. Anwendung in der Industrie.

2.5.1 Kontinuierliche Betriebsweise

Für Langzeittests von Membraneigenschaften eignet sich die kontinuierliche Vermessungstechnik am besten. Der größte Vorteil dieser Vermessungstechnik ist die relativ einfache Reduzierung der Konzentrationspolarisation auf der Feedseite, da durch die kontinuierliche Überströmung der Membran eine Aufkonzentrierung des zurückgehaltenen Stoffes bei ausreichender turbulenter Strömung weitestgehend vermieden werden kann.

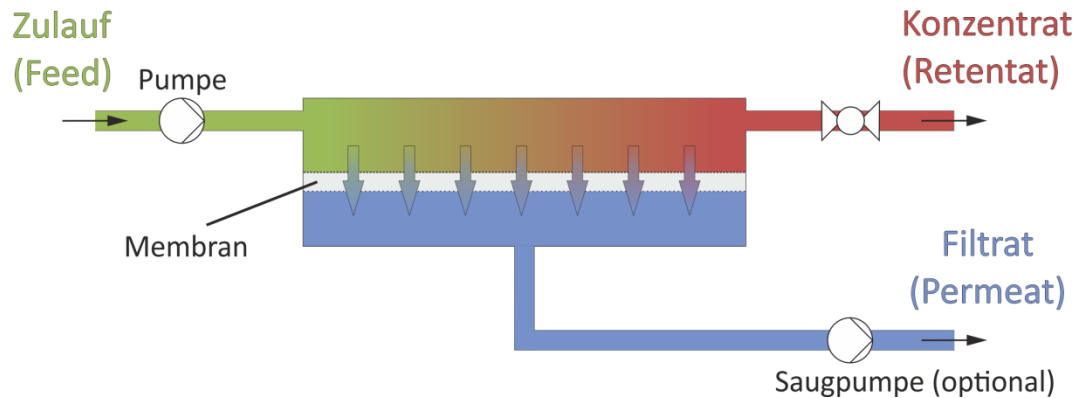
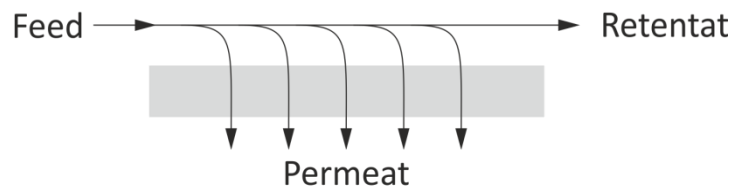


Abbildung 15: Prinzipieller Aufbau einer kontinuierlichen Filtration mittels einer Membran.

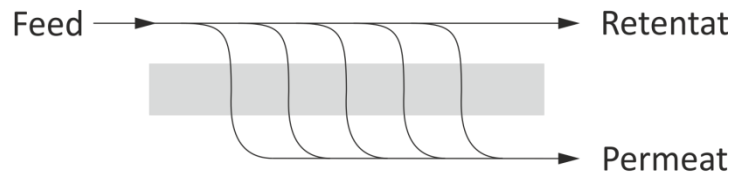
Das Prinzip ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Membran wird in eine Vorrichtung platziert, welche in der Industrie bei komplexeren Anordnungen „Membranmodul“ genannt wird. Die selektive Schicht der Membran wird meist unter Verwendung einer Pumpe mit der Ausgangslösung (Feed) überströmt. Dort kommt es zur Selektion der Stoffströme und man erhält einen Konzentratstrom (Retentat) und einen Filtratstrom (Permeat). Die Triebkraft des Prozesses kann je nach Verfahren und Membran verschieden sein. Zum einem kann dies die transmembrane Druckdifferenz (Porenmembran) und zum anderen die Differenz im chemischen Potenzial (Lösungs-Diffusionsmembran) sein (vgl. Kapitel 2.3).

Jedoch kann bei einem Filtrationsprozess nicht nur auf der Feedseite eine Aufkonzentrierung des zu separierenden Stoffes beobachtet werden. Bei realen Membranen, welche keinen absoluten Rückhalt aufweisen, ist dieses Problem ebenso zu beachten und soll weitestgehend vermieden werden. Durch verschiedene Strömungsführungen ist man in der Lage diese permeatseitige Konzentrationspolarisation zu steuern. Die Strömungsführungen werden grob unterschieden in Gleichstrom (Co-Flow), Gegenstrom (Counter-Flow) und Kreuzstrom (Cross-Flow). Schematisch werden diese drei Varianten in Abbildung 16 dargestellt.^[2]

a) Kreuzstrom



b) Gleichstrom



c) Gegenstrom

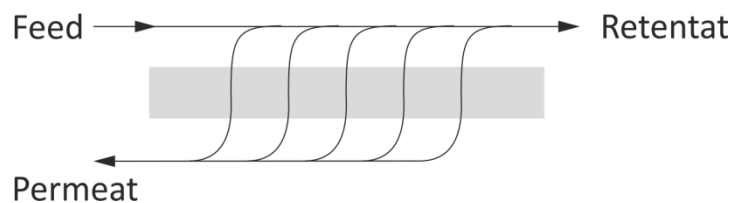


Abbildung 16: Schematische Darstellung der verschiedenen Strömungstypen in angewandten Membranmodulen.

Betrachtet man nun die unterschiedlichen Konzentrationsprofile (s. Abbildung 17) so lässt sich relativ leicht eine Reihenfolge der Trennungseffektivität festlegen. Dabei ist zu beachten, dass allein das lokale Konzentrationsverhältnis entscheidend ist. Die besten Ergebnisse werden durch eine Gegenstromanordnung erzielt. Dabei ist die Fließrichtung des Permeats gegenläufig des Feedstroms und bewirkt somit eine Verdünnung der Konzentration in der Grenzschicht. Bei einer Kreuzstromanordnung taucht der Effekt einer vollständigen Vermischung auf. Dadurch, dass der Permeatfluss orthogonal zum Feedstrom läuft, wechselt das Permeatvolumen ständig die relative Position zum vergleichbaren Feedvolumen. Beide Volumina kommen dadurch nur einmal in Kontakt. Daraus ergibt sich eine einheitliche Konzentration des Permeats in der Grenzschicht. Das schlechteste Ergebnis liefert die Gleichstromanordnung. Bei ihr verlaufen beide Ströme, Feed- und Permeatstrom, parallel zueinander. Dies hat eine Aufkonzentrierung in der Grenzschicht zur Folge, welche den Effekt der permeatseitigen Konzentrationspolarisation natürlich verstärkt und den Stofftransport des permeierenden Stoffes aus der Grenzschicht heraus erniedrigt.^[29, 30]

Bei all diesen Betrachtungen darf jedoch nicht die Anwendbarkeit vergessen werden. Auch wenn die Gegenstromanordnung die besten Eigenschaften aufweisen, so hat dieses System seine Grenzen. Um einen effektiven Gegenstrom zu erreichen, benötigt man eine Pumpe für den Permeatstrom. Dies stößt bei einer Filtration von/mit Flüssigkeiten unter Betrachtung der Wirtschaftlichkeit auf Probleme. Bei einem Gasseparationsprozess ist dies jedoch durch die Verwendung eines sogenannten Trärgases realisierbar. Bei einigen sich in der Anwendung bewährten, Modultypen gibt jedoch die Bauform die Strömungsrichtung schon vor. So tritt bei einem Wickelmodul (Abbildung 20) stets Kreuzstrom auf. Bei anderen Modultypen, wie z.B. bei Kapillar- und Hohlfasermodulen ist die Strömungsart frei wählbar.^[2, 29, 30]

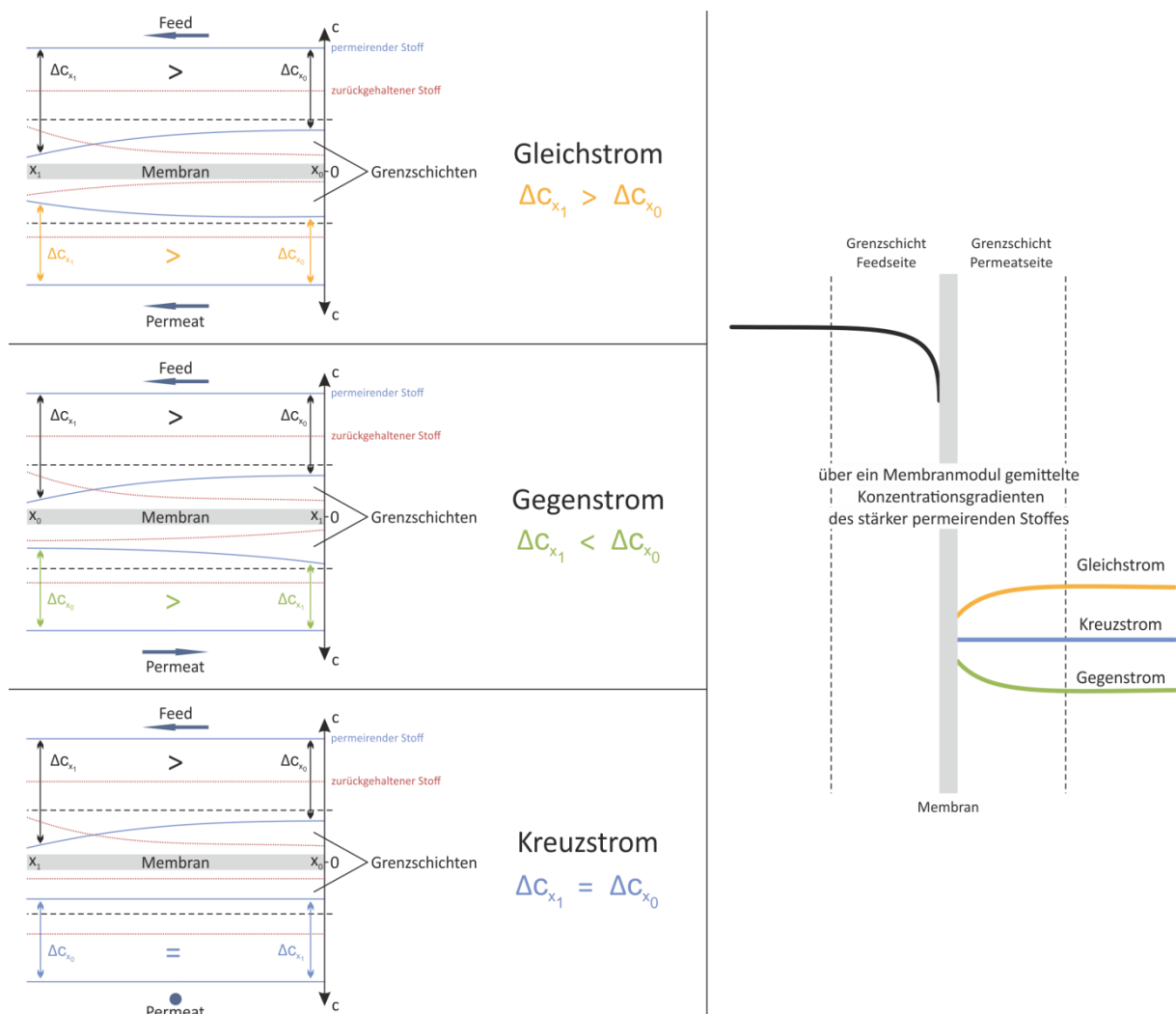


Abbildung 17: Schematische Darstellungen des Konzentrationsprofils entlang einer Membran aus Sicht des Permeatstroms bei verschiedenen Strömungsformen (links) zur Verdeutlichung der Unterschiede im gemittelten Konzentrationsgradienten über einem Membranmodul bei ebenso verschiedener Stromführung. (angelehnt an^[2])

2.5.2 Batch Betrieb

Die Batch Vermessungstechnik eignet sich auf Grund der einfachen Handhabung und dem geringen apparativen Aufwand besonders für Laborversuche und Prozesse mit kleinem Filtrationsvolumen. Solch ein Batch System kann in einem sogenannten „Dead End“ Modus oder mit einer überströmten Membran mit Retentatrücklauf betrieben werden. Dabei ist zu erwähnen, dass der „Dead End“ Modus apparativ den geringsten Aufwand erfordert und deswegen in vielen Forschungsinstituten Anwendung findet.

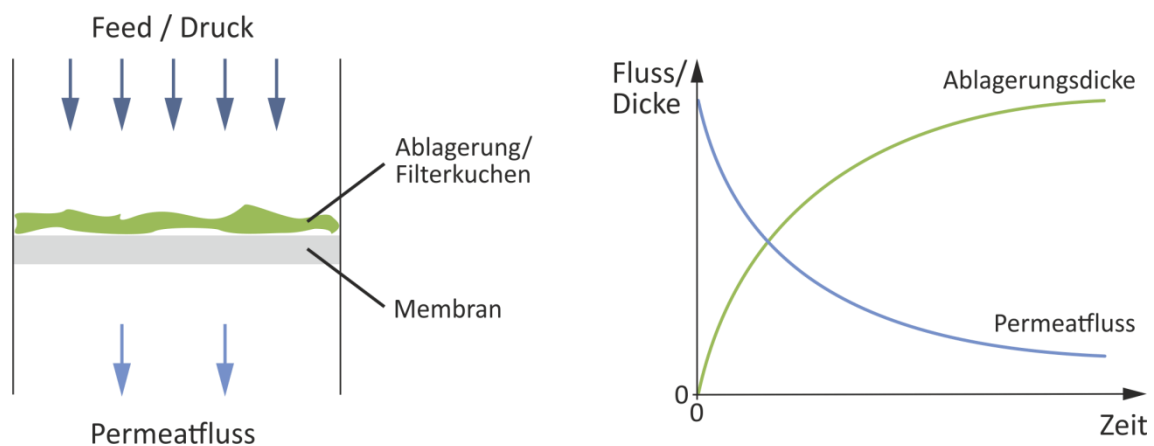


Abbildung 18: Verhalten des Permeatflusses im „Dead End“-Modus über die Zeit unter dem Gesichtspunkt von Ablagerungen bzw. Filterkuchenbildung.

Auch wenn die Batch-Apparaturen im Konstruktiven sehr vorteilhaft gegenüber den kontinuierlichen Vermessungstechniken sind, hat dieses System auch einige Schwachstellen, welche hier angesprochen werden sollen. Zum einen steigt im fortlaufenden Prozess die Konzentration des zurückgehaltenen Stoffes und zum anderen wird die Filterkuchenbildung begünstigt. Bei steigender Konzentration des zurückzuhaltenden Stoffes steigt die Konzentrationspolarisation auf Seiten des Feeds. Dies hat zur Folge, dass der sich Fluss des Permeats ohne Erhöhung der Triebkraft verringert. Zusätzlich kann der anfängliche Rückhalt bei einigen Membranen nicht bis zum Schluss der Filtration gewährleistet werden. Besonders bei Lösungs-Diffusionsmembranen kann die Konzentration des Feeds eine Auswirkung auf den Rückhalt haben. Bei sehr hohem Rückhalt oder bei Erhöhung der Triebkraft, ist eine rasche Bildung von Ablagerungen und eines Filterkuchens möglich. Dies hat wiederum eine Verringerung des Flusses zur Folge (s. Abbildung 18). Durch eingebaute Röhreinheiten oder durch das Überströmen der Membran können diese Effekte

minimiert oder verhindert werden. Jedoch gilt dies nur bis zu einer kritischen Feedkonzentration.^[2, 29, 30]

Trotz dieser Effekte sind solche Batch Vermessungstechniken bei genauer Einhaltung der Versuchs- und Betriebsabläufe eine sehr sinnvolle und aussagekräftige Art zur Charakterisierung von Membranen.

2.5.3 Prozessbedingungen in der Industrie

In der Industrie ist es wichtig, viel Permeat mit großer Reinheit in kurzer Zeit zu erhalten. Nur dann lohnt es sich einen Membranprozess neu zu installieren. Aus diesen Gründen werden in den seltensten Fällen Batch Systeme eingesetzt, sondern kontinuierliche Trennungsprozesse. Technisch werden Membranen in der Industrie immer als Module eingesetzt. Diese Module gibt es in den verschiedensten Ausführungen. Für die auch in dieser Arbeit hergestellten Flachmembranen kommt der Einsatz in Kissen- und Wickelmodulen in Frage. Module für Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermembranen sollen hier vernachlässigt werden. Aus technischer und wirtschaftlicher Sicht ist eine hohe Packungsdichte der Membran im Modul von Vorteil. Das Verhältnis von Membranoberfläche zu Modulgröße sollte groß sein. Diese Anforderung erfüllt das Wickelmodul (s. Abbildung 20) am besten, gefolgt vom Kissenmodul (s. Abbildung 19).

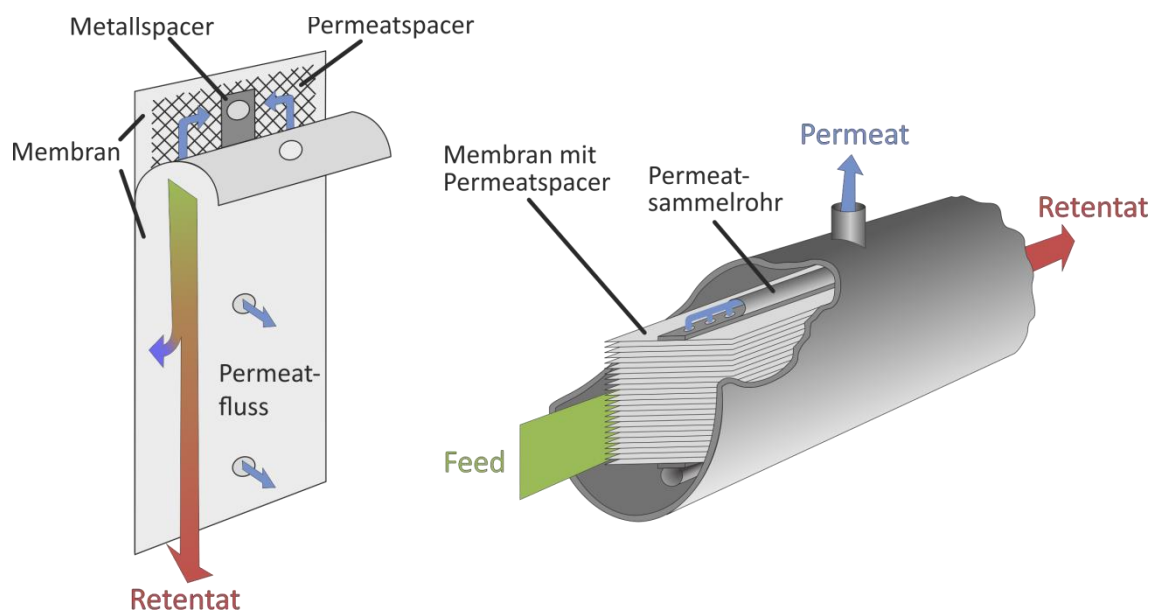


Abbildung 19: Links = Membrankissenaufbau mit Andeutung von Stoffströmen; rechts = Beispiel für einen Modulaufbau für Kissenmembranen mit Andeutung der Stoffströme. (angelehnt an ^[2])

Des Weiteren spielt die Standzeit eines Moduls eine große Rolle, da damit die Investitionskosten reduziert werden können. Die Standzeit kann durch einen Reinigungsprozess erhöht werden, jedoch muss man bei dieser Version eine Ausfallzeit des Moduls berücksichtigen. Um die Standzeit des Moduls allgemein zu verbessern, sollte das Modul so konzipiert sein, dass die Membran gleichmäßig ohne großes Totvolumen überströmt wird und dass der Druckverlust minimal ist. Außerdem hat wie schon in den Kapiteln 2.3.3, 2.4.1 und 2.4.2 besprochen, die Art der Überströmung und dessen Effekt einen sehr großen Einfluss auf die Leistung und Standzeit eines Moduls bzw. der Membran. Um eine turbulente Strömung überall und gleichmäßig gewährleisten zu können, werden in den meisten Fällen Feedspacer eingesetzt. Mit solchen Feedspacern ist es möglich die Größe bzw. Höhe des Feedkanals zu steuern und in Kombination mit der Fließgeschwindigkeit und der damit verbundenen Erhöhung der turbulenten Strömung die laminare Grenzschicht zu verringern (s. Abbildung 20 rechts). Als Folge wird die Konzentrationspolarisation wie gewünscht verhindert bzw. reduziert.

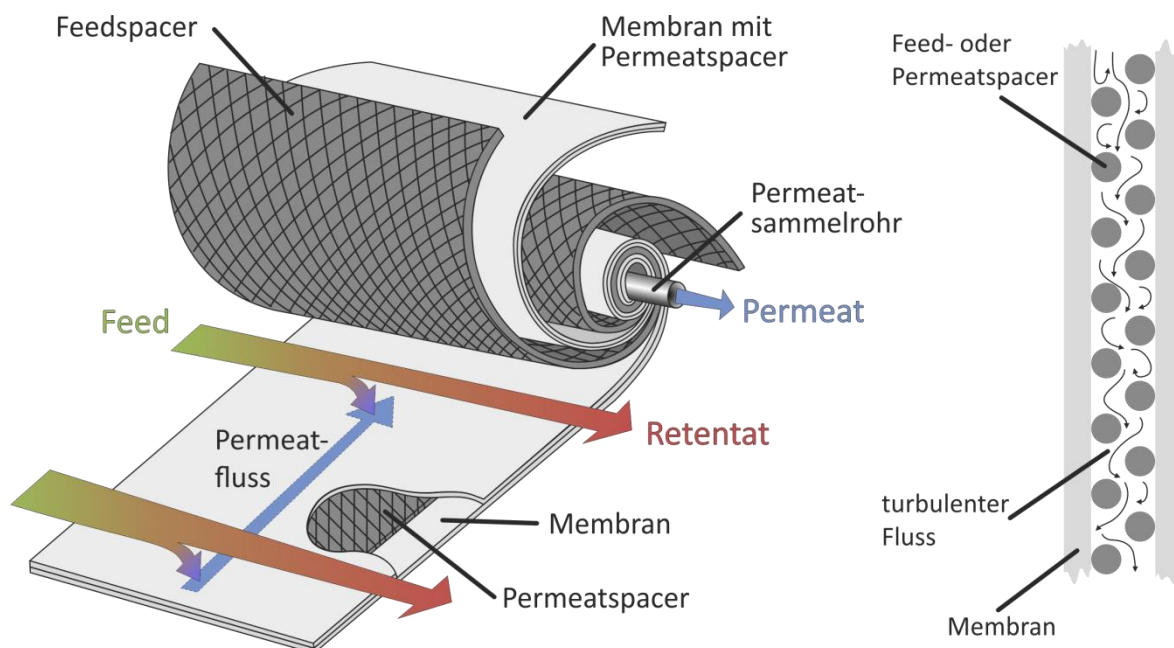


Abbildung 20: Links = Aufbau eines Spiralwickelmoduls mit Andeutung der Stoffströme; rechts = Querschnitt durch die Anordnung zweier Membranen mit Feed- oder Permeatspacer zur Erlangung einer turbulenten Strömung zwischen den Membranen und Verhinderung von Konzentrationspolarisation. (angelehnt an ^[2])

Trotz dieser komplexen Aufbauten müssen die Module große mechanische, chemische und teilweise thermische Stabilitäten aufweisen. Besonders in der organophilen Nanofiltration, welches Thema hier bearbeitet wird, ist die mechanische Stabilität auf

Grund der großen Drücke und die Lösungsmittelstabilität von großer Bedeutung. Sie dürfen bei hohen Drücken und gleichzeitigem Kontakt mit kantigen Feedspacern keine Defekte bekommen. Bei der Herstellung mancher Membrantaschen, wie sie z.B. im Wickelmodul eingesetzt werden, müssen diese Membranen zusätzlich geknickt werden, ohne dass sie ihre Selektivität durch Defekte verlieren. Die mechanische Stabilität darf ebenso nicht durch die aggressiven Lösungsmittel im Verlauf der Filtration beeinträchtigt werden. Die Anforderungen an die Membranen sind somit sehr hoch und in verschiedenen Bereichen der Membrananwendung sehr unterschiedlich.

3. Zielsetzung und Konzept

Die organophile Nanofiltration (oNF) ist ein Bereich der Membrantechnik und deren Forschung, welcher noch relativ klein, doch in den letzten Jahren stetig gewachsen ist. Es gibt nicht viele kommerzielle Membranen auf diesem Gebiet und manche lösungsmittelstabile Membranen wurden aus Gründen der mangelhaften Nachfrage wieder vom Markt genommen. Das allgemeine Problem ist, dass die Membranen „entdeckt“ und nicht für ein konkretes Trennungsproblem „gemacht“ werden. So wurde das Polyimid (PI) zur Herstellung von oNF-Membranen entdeckt.

Das allgemeine Konzept dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Herstellung von maßgeschneiderten oNF-Membranen zu liefern. Dabei soll der Herstellungsprozess verkürzt werden und weniger Abfallstoffe produziert werden. Ein Weg um dies zu erreichen, ist den Dioxananteil bzw. additiven Lösungsmittelanteil, welcher in den momentan aktuellen Herstellungsprozessen verwendet wird um die dichte selektive Schicht der Membran auszubilden, zu ersetzen. Zudem ist es das Ziel keinen separaten Vernetzer zu verwenden, welcher bei Nicht-Reaktion mit dem Polymer im Fällungsbad ausgespült wird und so einen weiteren Abfallstoff darstellt. Trotzdem soll das ganze Konzept einfach in den industriellen Ablauf integriert werden können und geringe Investitionskosten bergen.

Um diese oben beschriebenen Vorgaben bzw. Ziele umsetzen zu können, wurde ein photovernetzbares Polyimid gewählt, welches in der Industrie die Möglichkeit bietet über eine UV-Bestrahlung im laufenden kontinuierlichen Prozess vernetzt zu werden. Dabei kann die Vernetzung vor oder nach der Fällung der Membran stattfinden (s. Abbildung 21). Über den Vernetzungsgrad können die Membraneigenschaften auf spezielle Anforderungen eingestellt werden, da das Verhalten der selektiven Schicht der Membran vor allem bei dichten Membranen vom Quellungsverhalten des Polymers abhängt. Diese essenzielle Quellung kann dann über eine Vernetzung des Polymers kontrolliert werden.

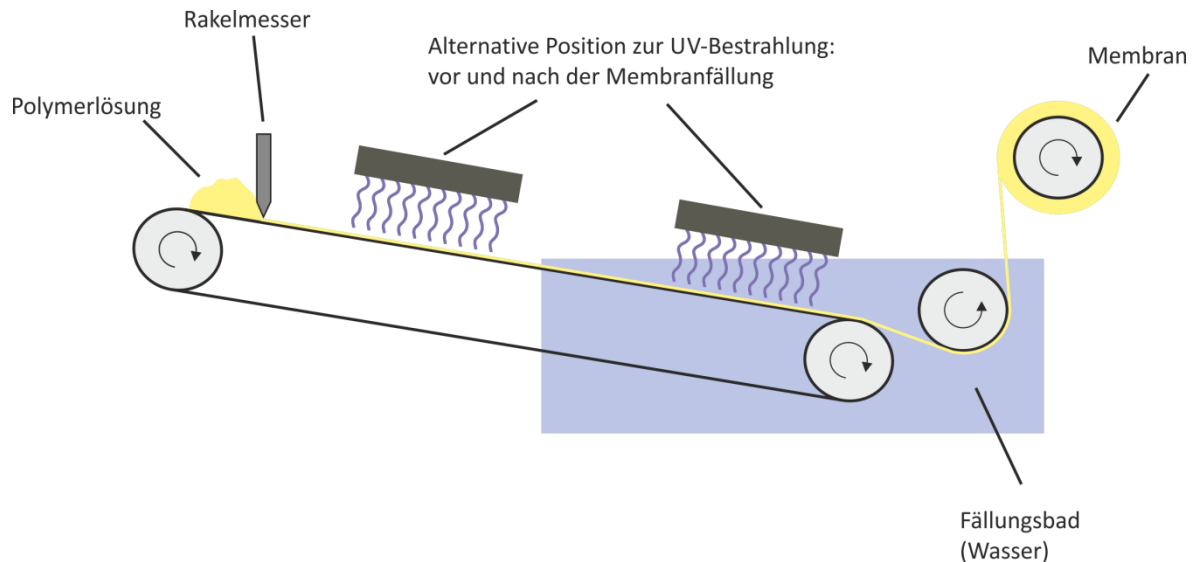


Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Erklärung der kontinuierlichen Membranfällung kombiniert mit einer Photovernetzung im Membranherstellungsprozess mit alternativer UV-Bestrahlungszone: Vor oder nach bzw. während der Membranfällung.

Durch das oben erklärte Konzept ist es jedoch nicht möglich eine komplett lösungsmittelstabile Membran herzustellen. Da die Rakellösungen mit einer Rakelhöhe von 150 µm bis 400 µm aufgetragen werden, ist es nicht realistisch, dass die UV-Strahlung die Polymerlösung in der vollen Höhe (Rakelhöhe) durchdringen wird. Somit ergibt sich als weitere Aufgabenstellung für diese Arbeit noch ein alternatives Konzept der Dünnschichtkompositmembran.

Beide Konzepte weisen das Potenzial auf eine Membran zu produzieren, welche über die Veränderung der Herstellungsbedingungen kontrolliert ihre Eigenschaften ändert. Somit könnten maßgeschneiderte Membranen hergestellt werden. Die Konzepte sind des Weiteren alle in einem kontinuierlichen Herstellungsprozess umsetzbar und benötigen keine Nachbehandlung der Membranen. Dadurch, dass in beiden Fällen ein photovernetzbares Polyimid Verwendung findet, sind keine weiteren Chemikalien in dem Herstellungsprozess nötig. Außer dem Lösungsmittel im Fällungsbad und dem verdampfenden Lösungsmittel entstehen keine für die Entsorgung zu trennenden Stoffe. Somit erfüllen beide Konzepte die oben genannten Ziele.

Diese oben beschriebenen Konzepte sollen in dieser Arbeit umgesetzt werden. Dazu soll im ersten Teil dieser Arbeit ein Fällungsverfahren mit kombinierter UV-Bestrahlung zur Herstellung von oNF-Membranen entwickelt werden. Des Weiteren besteht die Aufgabe durch allgemeine Variationen der Prozessparameter, nach anfänglicher

Membranherstellung mit Dioxan in der Rakellösung, den Dioxangehalt zu verringern bzw. zu vermeiden. Im zweiten Teil der Arbeit soll eine lösungsmittelstabile Polyethylen- (PE) Membran bzw. „Ultra-High Molecular Weight“ Polyethylen- (UPE) Membran als Stützmembran verwendet werden, auf den ein dünner photovernetzbarer Polyimidlösungsfilm aufgetragen wird. Dieser kann und soll nun komplett vernetzt werden. Anschließend wird über das Verdampfen des Lösungsmittels ein fester Polyimidfilm ausgebildet (s. Abbildung 22). Diese Membran sollte nun auch in dem vorherigen Lösungsmittel stabil sein und das Ziel der Herstellung einer komplett lösungsmittelstabilen Nanofiltrations- (SRNF) Membran erfüllen.

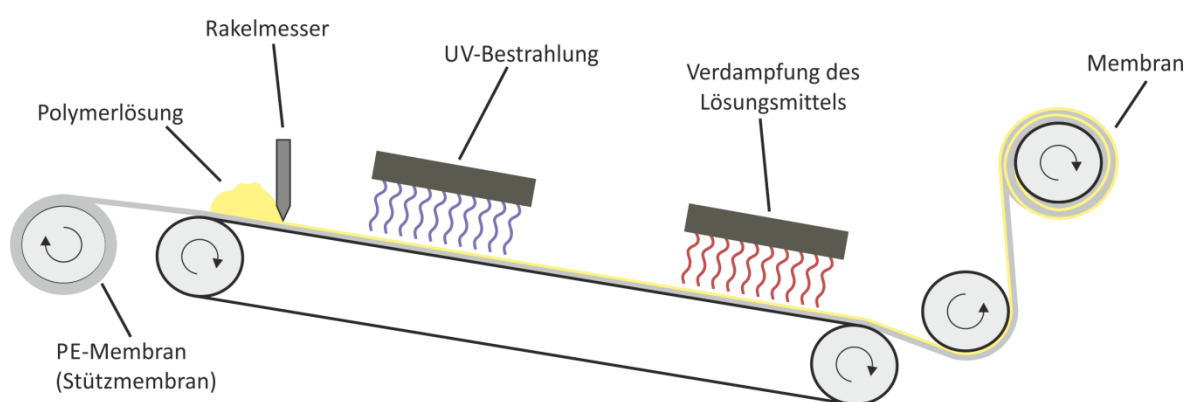


Abbildung 22: Schematische Darstellung zur Erklärung der kontinuierlichen Herstellung einer Dünnschichtkompositmembran. Nach dem Rakeln der Polymerlösung findet die Photovernetzung über UV-Bestrahlung statt, gefolgt vom Verdampfen des Lösungsmittels in einem Ofen.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Polyimid besteht aus Benzophenoneinheiten, welche photosensitiv sind. Somit ist es befähigt Radikale zu bilden. Der genaue Mechanismus für eine Vernetzung über eine Benzophenongruppe ist in den Grundlagen beschrieben (s. Kapitel 2.1.3). Diese eigene Photoreaktivität reicht für die oben beschriebenen Konzepte jedoch nicht aus um in kurzer Zeit ein stabiles polymeres Netzwerk aufzubauen. Deswegen soll dem Polyimid Lenzing P84® eine neue Seitengruppe eingefügt werden, welche ein entstehendes Radikal stabilisieren kann. Dazu geeignet sind das N,N Diisopropylethylendiamin (DIPEDA), 2-Diethylaminoethylamin (DEAEA), Dimethylethyldiamin (DMEDA), 1-(2-Aminoethyl)piperidin (AEPd), 2-Aminoethylmethylacrylat (AEMA) und das synthetisierte 2-Aminoethyl 3-(diethylamino)propanoat (AEDAP) (s. Abbildung 23).

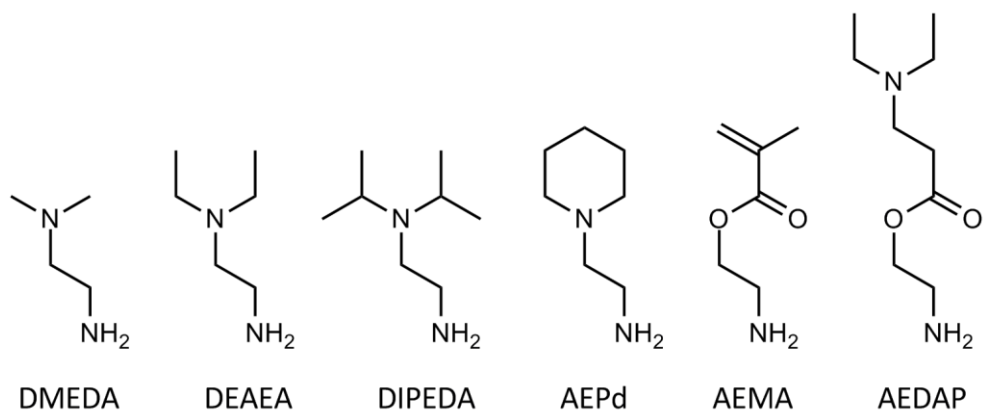


Abbildung 23: Strukturformeln der eingesetzten Modifizierungsreagenzien im Überblick.

Dabei soll die primäre Amingruppe den Imidring öffnen und zwei Amide bilden, wobei eine Amidbindung zum Rückgrat des Polymers wird und die andere die photovernetzbare Gruppe am Polymer bindet. Mit diesen modifizierten Polymeren sollen anschließend Membranen hergestellt werden. Dazu kommen das reine modifizierte Polyimid sowie ein Polymerblend, bestehend aus originalem und modifiziertem Polyimid, zum Einsatz. Das Besondere am Polymerblend ist, dass es die mechanische Stabilität des originalen Polyimid mit der Photoreaktivität des modifizierten Polyimids vereint.

Als eher ingenieurtechnische Aufgabe dieser Arbeit versteht sich der Aufbau einer neuen Nanofiltrationsanlage, mit der Option diese in einer „Dead End“ oder kontinuierlichen Fahrweise zu verwenden. Sie soll für organophile Lösungsmittel ausgelegt sein und drei Filtrationszellen besitzen. Zusätzlich wird ein Computer gesteuertes Regelsystem zur Kontrolle des Drucks und der Temperatur für die Automatisierung dieser Anlage vorgesehen. Ein wichtiger Punkt ist die Gewährleistung einer turbulenten Strömung in der Zelle, welche durch eine Röhreinheit realisiert werden soll, um einen Konzentrationspolarisationseffekt zu minimieren. Aus sicherheitstechnischer Sicht soll bei einem Stromausfall bzw. einem auftauchenden Defekt der Membran, die Anlage entspannt bzw. die betroffene Zelle geschlossen werden. Des Weiteren soll eine automatisierte elektronische Dokumentation der Betriebsparameter eingerichtet werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Synthese und Modifizierung

Als Ausgangspolymer wurde in dieser Arbeit das Polyimid Lenzing P84® gewählt, da es in seiner Grundform schon in den meisten Lösungsmitteln stabil ist. Sehr gute Lösungsmittel für dieses Polymer sind Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO). Um jedoch eine verstärkte Photoreaktivität und damit eine Option auf eine effektive Photovernetzung zu erzielen, ist es notwendig neue Seitengruppen mit den gewünschten Eigenschaften einzufügen. Dazu müssen zum Teil vor der polymeranalogen Reaktion zur Polymermodifizierung neue Seitengruppen synthetisiert werden.

4.1.1 Synthese von 2-Aminoethyl 3-(diethylamino)propanoat

Als Alternative zu den kommerziell erhältlichen, sehr reaktiven und neuen Seitengruppen meist in Form von Diaminen wie z.B. N,N-Diisopropylethylendiamin (DIPEDA), 2-Diethylaminoethylamin (DEAEA), Dimethylethyldiamin (DMEDA) und 1-(2-Aminoethyl)piperidin (AEPd) aber auch als 2-Aminoethylmethacrylat (AEMA) (vgl. Abbildung 23) soll ein nicht kommerziell verfügbarer Stoff, das 2-Aminoethyl 3-(diethylamino)propanoat (AEDAP), synthetisiert und angewandt werden (vgl. Abbildung 24). Dieser soll den Vernetzungsmechanismus der Diamine und die Modifizierungsreaktivität des Acrylats (AEDAP) kombinieren.

In einem 1 L Dreihalskolben wird 600 ml (11,4 mol) getrocknetes Acetonitril (ACN) und 16,17 ml (0,2 mol) trockenes N,N-Dimethylformamid (DMF) mit einem Eisbad 20 Minuten unter Rühren gekühlt. Nach Erreichen der 0 °C werden 24,89 g (0,3 mol) des zuvor fein gemörserten 3-(Diethylamino)propionsäure-hydrochlorids zum Lösungsmittelgemisch hinzugefügt. Zu dieser Suspension wird langsam, unter einem leichten Argonstrom, mittels eines Tropftrichters 25 ml (0,3 mol) Oxalylchlorid hinzutropft. Nach einer Stunde weiteren Rührens wird der nun gelblich klaren Lösung 24,38 g (0,25 mol) Ethanolamin-hydrochlorid beigemischt. Die entstandene weiße Suspension wird langsam bis auf 60 °C erhitzt und anschließend 90 Minuten unter Rücklauf gerührt.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der weiße Feststoff abgefiltert und mit 500 ml ACN gewaschen. Durch Trocknen im Vakuumofen bei 45 °C und 150 mbar erhält man 36,6 g (0,14 mol) AEDAP 2xHCl.

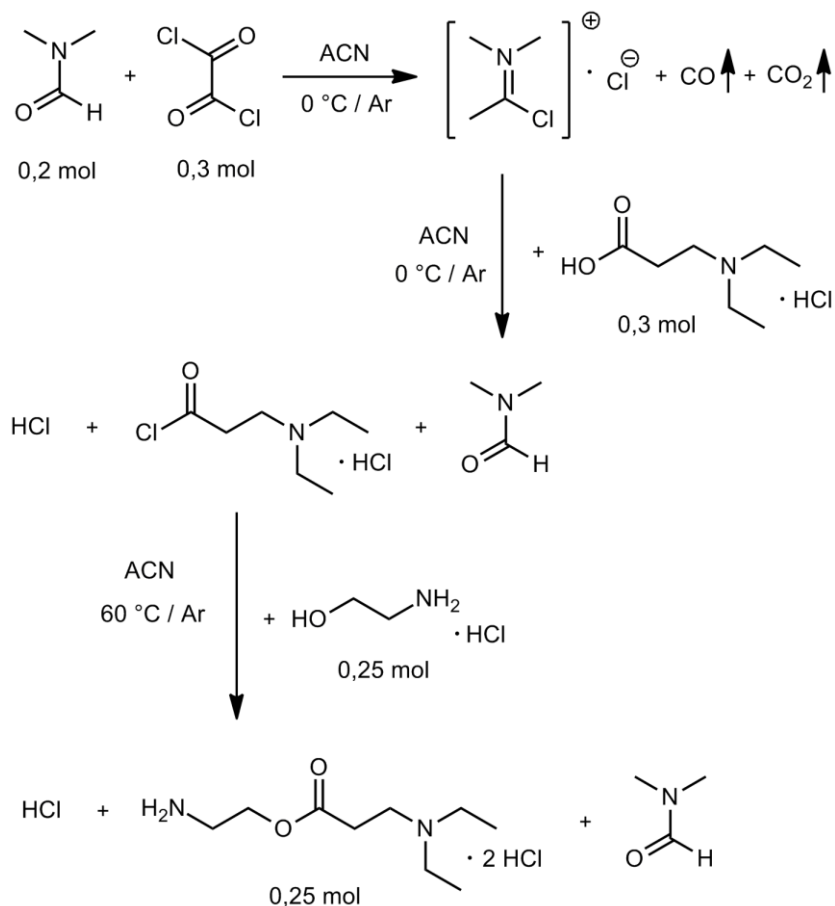


Abbildung 24: Reaktionsgleichungen mit detailliertem Reaktionsablauf zur Synthese des AEDAP.

Das Produkt wurde charakterisiert mittels ^1H -NMR Spektroskopie (300 MHz; D_2O):
 δ (ppm) = 1.29-1.34 (t, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); δ (ppm) = 2.96-3.00 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}-$);
 δ (ppm) = 3.23-3.30 (q, 4H, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2-\text{N}-$); δ (ppm) = 3.34-3.38 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$);
 δ (ppm) = 3.49-3.52 (t, 2H, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)-\text{N}-\text{CH}_2-$); δ (ppm) = 4.41-4.45 (t, 2H, $-\text{COOH}-\text{CH}_2-$)
 und Elementaranalyse (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalyse im Vergleich mit den berechneten Werten.

	Kohlenstoff [%]	Wasserstoff [%]	Stickstoff [%]	Sauerstoff [%]	Chlor [%]
berechnet	41,39	8,49	10,73	12,25	27,15
vermessen	41,1	8,45	10,3	12,3	26,4

Die Ausbeute betrug 56 % bei einer 100 %igen Reinheit (ermittelt durch das ^1H -NMR Spektrum) bezogen auf die theoretische Einwaage des limitierenden Edukts (0,25 mol).

4.1.2 Modifizierung des Polyimids (Lenzing P84®)

Um das Polyimid photochemisch effektiver vernetzen zu können wurde dies in einer polymeranalogen Reaktion modifiziert. Dazu standen die heterogene und homogene Modifizierung zur Verfügung. Des Weiteren war es nötig die im Modifizierungsschritt entstehenden primären Amine abzufangen. Dieser Schritt wird „Verkappung“ genannt.

Die folgenden Modifizierungsansätze beziehen sich immer auf die gemittelte Molmasse des Polyimids Lenzing P84®, bei der die verschiedenen Molmassen beider Polymerwiederholungseinheiten mit ihren prozentualen Anteilen eingehen (s. Abbildung 25).

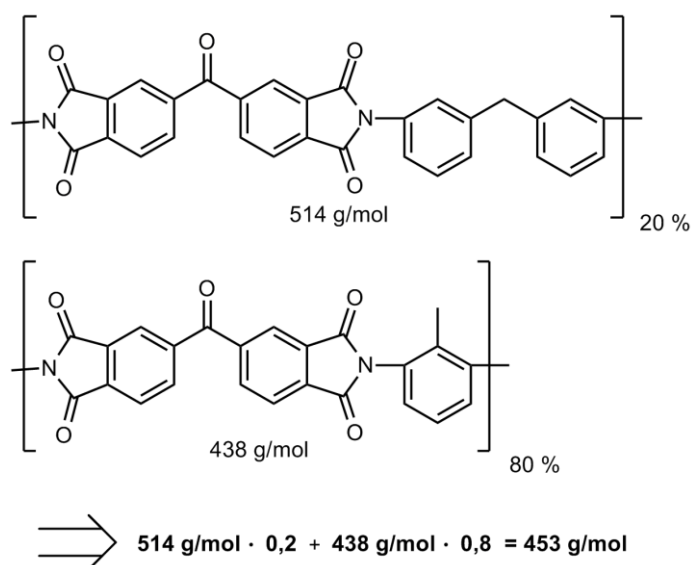


Abbildung 25: Definition der gemittelten Polymerwiederholungseinheit in g/mol

4.1.2.1 Heterogene Modifizierung

Das Polyimid Lenzing P84® wird in eine Lösung aus einem schon in Kapitel 4.1.1 erwähnten Reaktanten (DIPEDA, DEAEA, DMEDA, AEPd, AEMA oder AEDAP) und Ethanol bzw. Toluol gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Das Verhältnis in der

Reaktionsmischung zwischen gemittelter Polymerwiederholungseinheit (s. Abbildung 25) zu Reaktant zu Lösungsmittel beträgt 1 zu 1,1 zu 54 (z.B. 4,7 mmol / 5,2 mmol / 257 mmol). Dies entspricht einem theoretischen Modifizierungsgrad von 100 %, wobei jede Wiederholungseinheit eine neue Seitengruppe erhält. Nach 24 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Dazu wird das unlösliche Polymer abgefiltert und mit etwa 500 ml desselben Lösungsmittels gewaschen. Die Trocknung des Polymers erfolgt im Vakuumofen bei 40 °C und 80 mbar.

Zur Homogenisierung wird das Polymer in DMF vollständig aufgelöst, in Wasser ausgefällt und erneut getrocknet. Eine Analyse des Polymers erfolgte über die NMR-Spektroskopie und die Gelpermeationschromatographie (s. Kapitel 5.1).

4.1.2.2 Homogene Modifizierung

Pro Gramm des Polyimids Lenzing P84® (2,3 mmol gemittelte Wiederholungseinheiten) werden pro gewünschtem Prozent Modifizierungsgrad 0.023 mmol des gewünschten Reaktanten bzw. der gewünschten neuen Seitengruppe und 0.03 mmol K₂CO₃ (bei einer Hydrochlorid-Form) eingesetzt. Dazu wird zunächst das Polyimid in 17.5 ml (22,7 mmol) DMF pro Gramm Polymer gelöst und anschließend eine Lösung vom Reaktanten in wenig DMF hinzugefügt. Des Weiteren wird sofern erforderlich K₂CO₃ hinzugegeben. Unter Lichtausschluss rührt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur. Nach mindestens 8 Stunden wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zu einer viskosen Lösung eingeeengt. Im Anschluss daran fällt man das gelöste Polymer mit Hilfe eines Tropftrichters langsam in ausreichend destilliertes Wasser (10 L) aus. Das Wasser muss bis zur vollständigen Fällung über 2-4 Stunden hinweg mehrmals gewechselt werden. Nach Entnahme des Polymers aus dem Wasserbad über ein grobes Sieb oder Filterpapier, erfolgt die Trocknung über mehrere Tage in einem Vakuumofen bei 60 °C und 80 mbar.

Eine Analyse des Polymers erfolgte über die NMR-Spektroskopie und die Gelpermeationschromatographie (s. Kapitel 5.1).

4.1.2.3 Verkappung der primären Amine

Zur Verkappung der freien Aminogruppen, welche besonders bei der homogenen Modifizierung mit den sehr reaktiven Diaminen auftreten, wird eine Reaktion mit einem Säurechlorid nach der „Eintopfmethode“ von Stadler herangezogen (s. Abbildung 26).^[58] In einem Kältebad bei -18 °C wird 3,2 ml (42 mmol) trockenes DMF in 50 ml (1,56 mol) trockenes ACN gegeben und 15 Minuten gerührt. Unter leichtem Argonstrom kommt 1,2 ml (14 mmol) Oxalylchlorid zu dieser Lösung. Anschließend wird 2,2 g (12,1 mmol) 3-(Diethylamino)propionsäure-hydrochlorid zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Danach werden 10 g des zu verkappenden und zu 100 % modifizierten Polyimids hinzugegeben (maximale NH₂-Gruppen: 11,5 mmol). Nach 2-3 Stunden Reaktionszeit bei ca. 60 °C wird die Reaktion durch Zugabe von 100 ml destilliertem Wasser gestoppt.

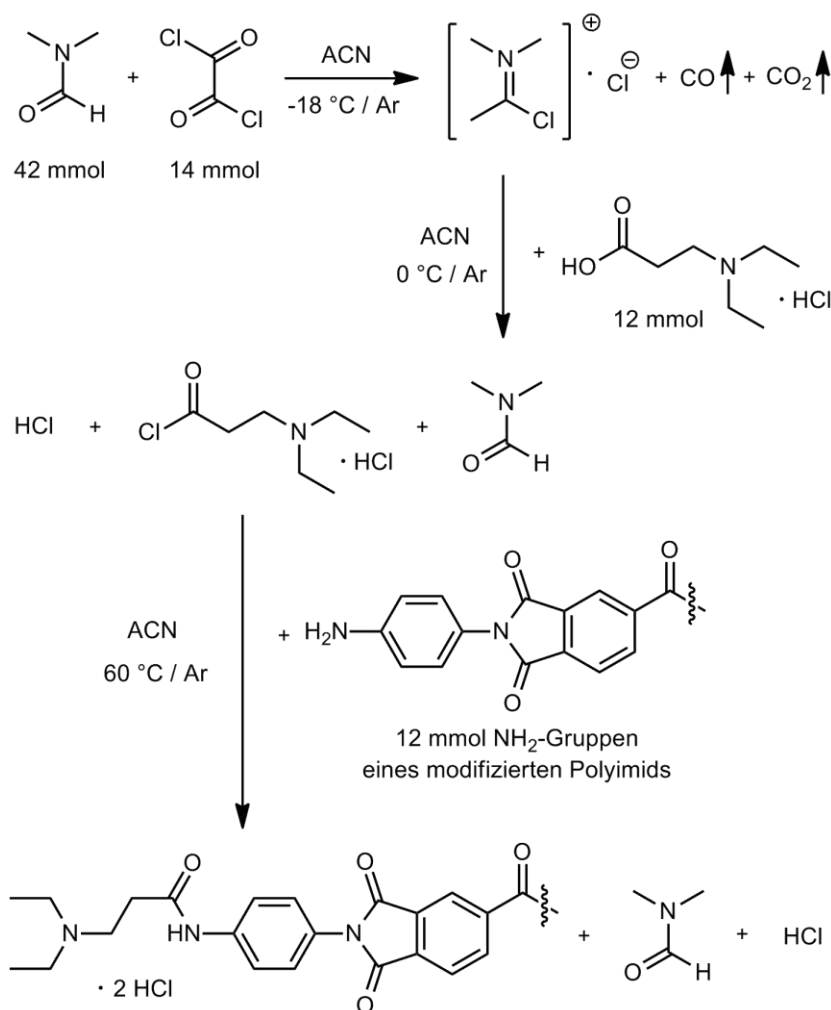


Abbildung 26: Reaktionsgleichung zur Abfangreaktion der primären Amine eines modifizierten Polyimids.

Die Lösung wird zunächst neutralisiert und über ein Ölpumpenvakuum eingeeengt und getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird zweimal mit 150 ml Wasser gewaschen. Anschließend kann das Polymer mit DMF aufgenommen werden und erneut in Wasser als hochviskose Lösung ausgefällt werden. Die erneute Trocknung läuft bei 45 °C und 80 mbar in einem Vakuumofen ab.

Eine Analyse des Polymers erfolgte über die NMR-Spektroskopie und die Gelpermeationschromatographie sowie Elementar Analyse (s. Kapitel 5.1).

4.2 Membranherstellung

Zur Herstellung von Membranen, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, benötigt man hochviskose Polymerlösungen. Diese werden auch Rakellösungen genannt. Die Vorbereitung der Rakellösungen ist von höchster Bedeutung, da sie den Herstellungsprozess der Membran und somit auch die Membran selbst beeinflusst. Im Folgenden wird beschrieben, wie in dieser Arbeit die Polymerlösungen für die Membranherstellung nutzbar angesetzt und vorbereitet wurden. Des Weiteren wird der Prozess der Membranproduktion erläutert.

4.2.1 Rakellösung

Die hergestellten Rakellösungen bestehen zum Teil aus reinem Polyimid Lenzing P84®, aus modifiziertem Polyimid oder aus einer Mischung der beiden im Weiteren auch Polymerblend genannt.

Die gewünschte Menge des Polymers bzw. der Polymermischung wird mit einer bestimmten Menge Lösungsmittel (DMF oder NMP) versetzt. Zu dem Lösungsmittel können Anteile von Nichtlösungsmittel hinzugefügt werden. Die Verhältnisse dieser Mischung von Lösungsmittel zu Nichtlösungsmittel betragen in dieser Arbeit 2:1, 1:1 und 1:2. Der Gesamtpolymergehalt in der Lösung bzw. im Lösungsmittelgemisch variiert zwischen 20 Gew.% und 26 Gew.%. Der Anteil des modifizierten Polyimids, im Folgenden auch Additiv genannt, kann in dieser Arbeit im Polymerblend zwischen 10 Gew.% und 1 Gew.% betragen, wobei dieser Anteil zu der Polymerlösung addiert werden muss und

sich so Gewichtsprozent für die Polymerblendlösung von 101 bis 110 ergeben. Da es sich um langsam lösendes Polymer handelt, wird das Polymer bzw. Polymerblend zunächst verschlossen in einem Erlenmeyerkolben bei 60 °C bis zu 8 Stunden unter Rühren angelöst. Danach wird über 2-3 Tage hinweg unter Lichtausschluss weiter gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Um Staubpartikel und ähnliche Verunreinigungen in der Rakellösung zu eliminieren, muss die Lösung durch einen Tiefenfilter bei einem Argondruck von 5 bar gefiltert werden. Im Anschluss steht die Entgasung im Exsikkator unter Vollvakuum ($p < 1 \text{ mbar}$) für 5 Minuten an. Die fertige Lösung wird luftdicht unter Lichtausschluss gelagert.

4.2.2 Asymmetrische Membranen

Zur Herstellung der fällungsinduzierten Membranen werden die Rakellösungen maschinell (ERICHSEN, Coatmaster 510) auf eine Glasplatte oder auf ein Polyethylenterephthalat- (PET) Vlies (100 g/m², 0,19 mm, Freudenberg), welches in einem Edelstahlrahmen eingespannt ist, aufgerakelt (s. Abbildung 27). Die Rakelgeschwindigkeit beträgt 20 mm/s für die Herstellung auf einer Glasplatte und 10 mm/s für die Herstellung auf einem Vlies. Die Rakelhöhe beträgt 300 µm. Nach einer Wartezeit von 0 Sekunden bis hin zu 5 Minuten werden die Polymerlösungsfilme in vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) mit einer Temperatur von $20 \text{ °C} \pm 1$ gefällt. Dabei wird nach dem Eintauchen des Polymerfilms das Fällungsbad mittels einer handelsüblichen Aquariumpumpe umgewälzt (s. Abbildung 27). Nach der ersten Verfestigung der Membran wird die Membran in einem frischen VE-Wasserbad für 24 Stunden gelagert. Zur weiteren Lagerung und als Vorsorge gegen Austrocknung, wird sie in einer Mischung aus Wasser und Glycerin (4:6) gewaschen und zwischen zwei Labortüchern an der Raumluft getrocknet.

Zu dieser generellen Membranherstellung, welche zur Herstellung von Referenzmembranen dient, können alternativ zur Wartezeit auch UV-Bestrahlungsvariationen angewendet werden. Die beim Rakeln entstehenden Polymerlösungsfilme werden in Zeiträumen zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Dabei kommt eine UV-Intensität von 23-26 mW/cm² in einer UV-Box

(UVACUBE 2000) der Firma „Honle UV-Technology“ zum Einsatz. Der Fällungsschritt im destillierten Wasser wird nach Ablauf der UV-Bestrahlung sofort durchgeführt. Ein anderer Bestrahlungsablauf ist die Bestrahlung nach dem Ausfällen. Dabei wird die Membran 20 Sekunden nach dem Rakeln im VE-Wasser gefällt und nach Delaminierung von der Glasplatte sofort für fünf Minuten bestrahlt. Die weiteren Nachbehandlungen laufen bei beiden Variationen analog zur Referenzmembran ab.

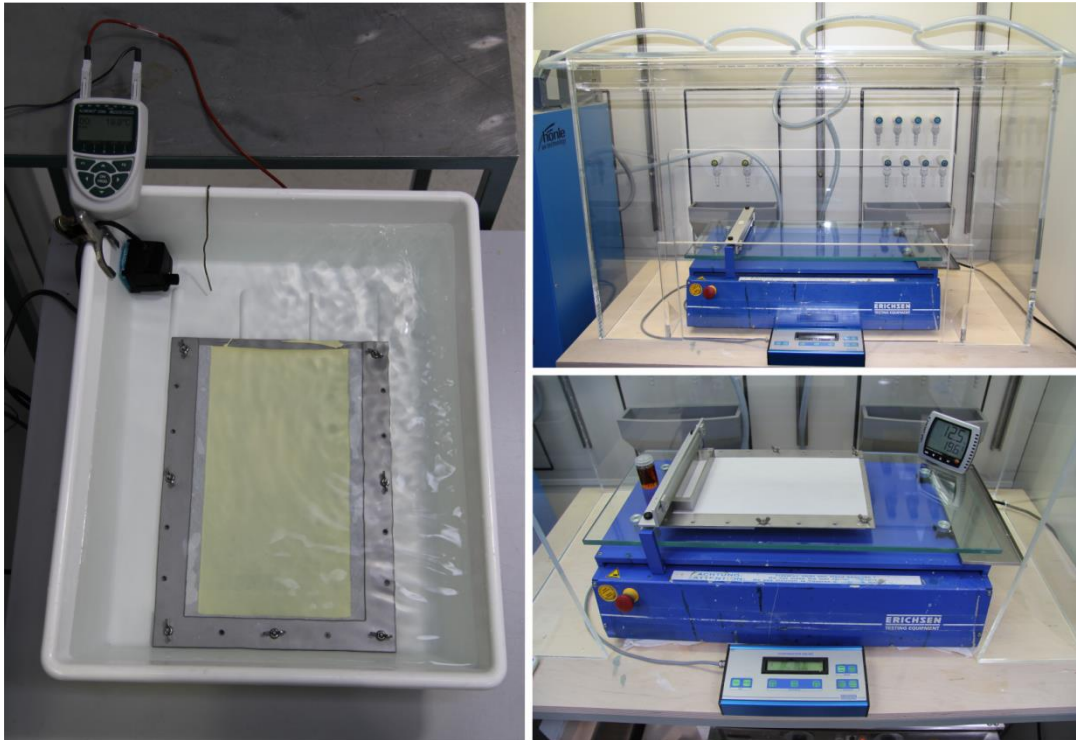


Abbildung 27: links = Durch eine Aquariumpumpe umgewälztes Fällungsbad mit Temperaturkontrolle während einer Membranfällung; rechts = Trockenluftbox mit der Rakelmaschine von ERICHSEN „Coatmaster 510“.

4.2.3 Dünnschichtkompositmembranen

Zur Herstellung von Dünnschichtkompositmembranen muss die Ultrafiltrations-Polyethylenmembran (10 nm, > 300 L/h·m²·bar in DMF, Entegris) mit DMF imprägniert werden. Dazu wird DMF gleichmäßig mit einer Pipette auf die Membran geträufelt und nach einer Einwirkzeit von ca. 5 Minuten das überschüssige DMF mit einem fusselfreien Tuch entfernt. Nach einer Verdampfungszeit von 5 Minuten werden die in Kapitel 4.2.1 schon erwähnten Polymerlösungen auf diese nun imprägnierte UF-PE-Membran gerakelt, welche in einem Edelstahlrahmen eingespannt ist. Die Rakelgeschwindigkeit beträgt 20 mm/s und wird an der Rakelmaschine eingestellt. Die Höhe der

Polymerlösungsfilme kann durch verschiedene Rakelmesser zwischen 10 μm und 600 μm variiert werden. Nach 15 Minuten Überströmung mit Trockenluft wird die Membran in einem Ofen bei 60 °C unter Raumdruck für 30 Minuten vorgetrocknet. Anschließend folgt die Endtrocknung (Verdampfung des restlichen Lösungsmittels) im Vakuumschrank bei 45 °C für drei Tage. Dabei wird kontinuierlich der Druck von 180 mbar bis auf 40 mbar reduziert und einen Tag lang gehalten. Die so entstandene Membran kann ohne Imprägnierung, jedoch vor mechanischer Reibung geschützt gelagert werden.

Auch hier werden UV-bestrahlte Membranen mit einer Intensität von 23 mW/cm^2 hergestellt. Nach dem Rakeln und nach der 15-minütigen Trockenluftphase, werden diese Membranen in der UV-Box zwischen 20 Sekunden und 5 Minuten bestrahlt und anschließend analog zu den nicht bestrahlten Membranen weiter behandelt. Auch hier gelten die gleichen Lagerungsbedingungen.

4.3 Herstellung von dichten Polymerfilmen

Die Herstellung der dichten Polymerfilme ist ähnlich wie die der Dünnschichtkompositmembranen. Die Polymerlösungen werden auf einer Glasplatte aufgerakelt. Dabei beträgt die Rakelgeschwindigkeit 20 mm/s . Die Höhe des Polymerlösungsfilms variiert zwischen 10 μm und 600 μm . Dazu wurde analog zur Membranherstellung eine Rakelmaschine verwendet. Es folgt eine 15-minütige Trockenluftüberströmung mit anschließender Trocknungsphase im Ofen bei 60 °C für 30 Minuten. Nun werden die Polymerfilme mit den Glasplatten im Vakuumofen bei 45 °C und 180 mbar für 24 Stunden gelagert. Dabei wird der Druck bis auf 90 mbar reduziert. Nach dieser Zeit können die Polymerfilme vorsichtig mit einem Skalpell von der Glasplatte gelöst werden. Eine erneute Trocknungsphase im Vakuumofen für 48 Stunden bei 45 °C und bei 40 mbar beendet den Herstellungsprozess.

Analog zu den Dünnschichtkompositmembranen werden auch hier Filme unter Variation der UV-Bestrahlungszeit mit einer Intensität von 23 mW/cm^2 hergestellt. Nach dem Rakeln und nach der 15-minütigen Trockenluftphase, werden die Polymerfilme auf den Glasplatten in der UV-Box zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten bestrahlt und anschließend analog zu den nicht bestrahlten Filmen weiter behandelt.

4.4 Charakterisierungsmethoden

4.4.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Größenausschlusschromatografie im Englischen „Size Exclusion Chromatography“ (SEC) genannt ist eine Flüssigkeitschromatographie, bei der Substanzen aufgrund ihrer Größe und ihrer Form getrennt werden. Als Packungsmaterial in der Chromatographiesäule wird dabei häufig ein Gel verwendet, weshalb die SEC auch als Gelpermeationschromatographie (GPC) bezeichnet wird. Sie ist eine Relativmethode zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren, da die Größe eines Moleküls im Allgemeinen abhängig von der Molmasse ist. Somit können die molaren Massenverteilungen bzw. das Molgewicht von unbekannten Proben bestimmt werden. Die stationäre Phase besteht aus Perlen mit einem porösen gequollenen Netzwerk, dessen Porengrößenverteilung über mehrere Größenordnungen variiert. Die Fraktionierung erfolgt nach der Größe des hydrodynamischen Radius der Moleküle. Eine Lösung des zu untersuchenden Polymers wird durch das Gel gegeben, wobei kleinere Moleküle in alle Poren eindringen können und ihnen daher das gesamte Volumen der mobilen Phase, welches ein gutes Lösungsmittel für das Polymer ist, in der Trennsäule zur Verfügung steht. Folglich werden sie länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle. Man erhält eine sogenannte Elutionskurve (s. Abbildung 28).^[17]

Um aus der Elutionskurve die Molmassenverteilung der Probe zu erhalten, ist zunächst eine Kalibrierung notwendig. Eine naheliegende Möglichkeit verwendet Standards mit einer engen Molmassenverteilung, um den Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionszeit zu ermitteln. Diese Methode der Kalibrierung funktioniert allerdings nur korrekt für gleiche Polymer-Lösungsmittel-Systeme und wird mit abnehmender chemischer oder geometrischer Ähnlichkeit ungenauer. Da für die in dieser Arbeit synthetisierten Additive keine Standards existieren, wurde die universelle Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat (PMMA) als Standard verwendet. Diese nutzt das Einstein'sche Viskositätsgesetz (Gleichung 26):

$$V_h = M \cdot [\eta]$$

Gleichung 26

Das Produkt aus Grenzviskosität $[\eta]$, auch intrinsische Viskosität oder Staudinger Index genannt, und Molmasse M eines Polymers ist demnach gleich dem hydrodynamischen Volumen V_h einer äquivalenten Sphäre. Als Radius dieser Sphäre wird der hydrodynamische Stokes Radius r_s verwendet. Bei einer Auftragung der Kalibrierungskurven gegen $\log(M [\eta])$ fallen die Kurven verschiedener Polymere in der Regel zu einer universellen Kalibrierung zusammen. Man kann so beispielsweise durch die Vermessung von PMMA-Standards eine universell einsetzbare Kalibrierung erhalten. Diese ist unabhängig von jeglichen Annahmen über die Molekülgeometrie und kann sehr gut bei Copolymeren und Polymeren mit verzweigter Struktur eingesetzt werden. Bei dieser Methode wird die intrinsische Viskosität durch simultane Konzentrationsbestimmung erhalten. Daher müssen zwei Detektoren parallel arbeiten und es kann aufgrund von Verzögerungen zwischen beiden Signalen zu Ungenauigkeiten kommen. Ebenso ist zu beachten, dass bei kleineren Molekülen der Viskositätseinfluss geringer wird und es zu Messwertschwankungen kommen kann.^[17, 59]

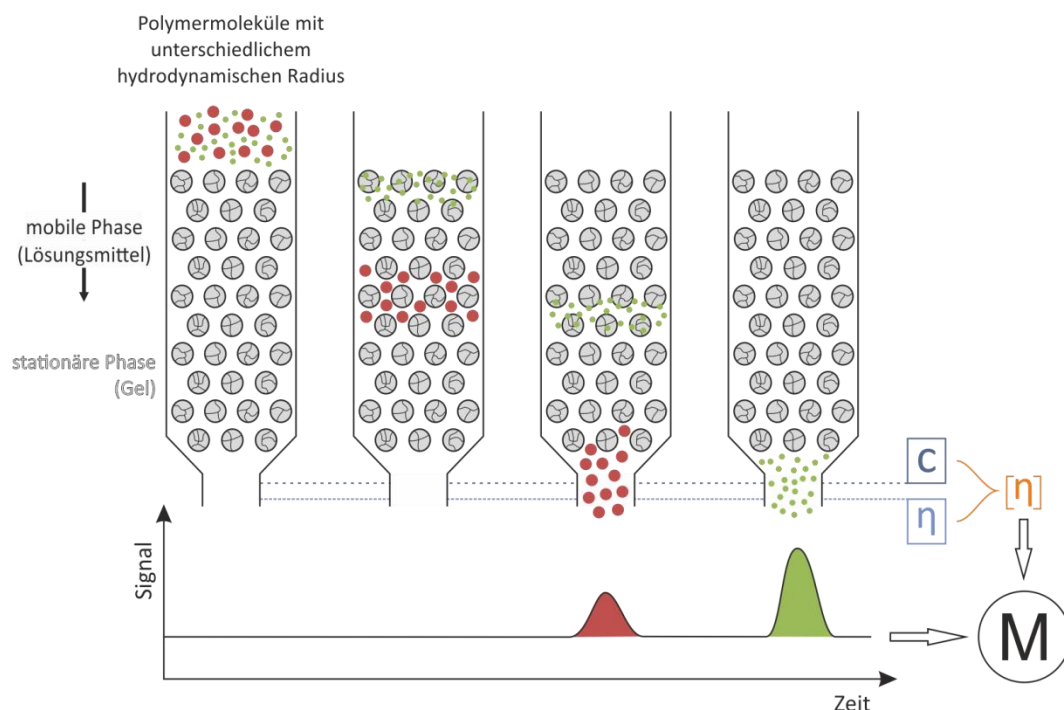


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Trennmechanismus nach Molekülgröße in einer GPC-Säule mit Ermittlung der Molmasse.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein ETA-2020 Dualdetektor der Firma WEG Dr. Bures (Deutschland) genutzt. Dieser misst die Konzentration des Analyten über den Brechungsindex der Lösung. Für die Konzentration c des Analyten und den Brechungsindex n der Lösung gilt folgende Proportionalität:

$$c \propto \frac{n - n_0}{n_p - n_0} \quad \text{Gleichung 27}$$

Wobei n_p der Brechungsindex des Analyten und n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels sind. Im verwendeten Dualdetektor wird zudem die Viskosität der Lösung über den Fließwiderstand, mit Hilfe der Hagen-Poiseuilles-Gleichung, in einer Kapillare bestimmt. Dadurch ist die spezifische Viskosität η_{sp} zu jedem Zeitpunkt zugänglich. Kombiniert mit der Polymerkonzentration ergibt sich daraus die intrinsische Viskosität.

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{Gleichung 28}$$

Durch Kombination mit Gleichung 26 kann so aus der Viskosität und der Probenkonzentration die Molare Masse des jeweiligen Probensegments mit Hilfe der universalen Kalibrierung errechnet werden.^[59]

Zur Vermessung der Proben wurden die GPC-Messungen mit DMF als Eluent und LiBr (0.01 mol/L) als Additiv bei 23 °C durchgeführt. Das Injektionsvolumen betrug 200 µl mit einer Polymerkonzentration von 4 g/L. Das verwendete HPLC System basiert auf einer Pumpe (Jasco PU-2080), einem ETA-2020 RI Dualdetektor und der Säule (PSS Gram lin 10 µm) Firma PSS (Deutschland). Die Flussrate betrug dabei 1 ml/min. Die Auswertung erfolgte mit der Software PSS WinGPC 7.0. Als Kalibrierungspolymer für die universale Kalibrierung wurde Poly(methylmethacrylat) (PMMA) verwendet.

4.4.2 Kernspinresonanz-Spektroskopie (¹H-NMR-Spektroskopie)

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DMX-300 (300 MHz) oder Bruker DMX-500 (500 Hz) bei 25 °C aufgenommen. Das reine Polyimid wurde aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nur in deuteriertem Dimethylsulfoxid (d-DMSO) vermessen. Dies gilt ebenso

für Polymere nach der polymeranalogen Reaktion. Die portonierten Diamine wurden in deuteriertem Wasser (D₂O) und die nicht protonierten in deuteriertem Chloroform (CDCl₃) oder auch in d-DMSO vermessen.

Die NMR-Spektren wurden wie üblich zur Charakterisierung von synthetisierten Stoffen verwendet (s. Kapitel 4.1). Bei den polymeranalogen Reaktionen konnte durch den Vergleich mit dem originalen Polyimid Lenzing P84® Spektrum eine Modifizierung nachgewiesen werden. Dazu wurden vom originalen Polyimid der Peak der Methylengruppe (Abbildung 26; Peak d) zwischen den beiden Aromaten der 20%igen Wiederholungseinheit integriert. Da diese Gruppe während der Modifizierungsreaktionen nicht verändert wurde, sei es chemisch oder anzahlmäßig, konnte dieser Peak immer gut als zu integrierender Peak zur Kalibrierung dienen. Dazu wurde der Peak immer auf 0,4 normiert, denn er steht für 20 % und für zwei Wasserstoffe:

$$2H \cdot 0,2 = 0,4$$

Gleichung 29

Die darauf basierenden Peakintegrale der neuen Seitengruppen (Abbildung 29; Peak: h', i' und f) konnten im weiteren Vergleich mit den der original Peaks eine Aussage über den Modifizierungsgrad geben.

$$\text{Modifizierungsgrad} = \frac{\int \text{Peak}}{xH} \cdot 100\%$$

Gleichung 30

Des Weiteren war es zum Teil möglich über den sehr breiten Peak bei einer chemischen Verschiebung von 5 ppm, welcher zu den NH₂-Gruppen gehört, die bei einer Kettenspaltung entstehen, den Degradierungsgrad des Polymers abzuschätzen und mit Werten der GPC zu vergleichen. Wenn der Modifizierungsgrad, ermittelt über die neuen Seitengruppen, gleich dem ist, ermittelt über den Peak bei 5 ppm, so führen alle Modifikationen zu einem Kettenbruch (s. z.B. Abbildung 29). Die Degradierung der Polymerketten ist also maximal.

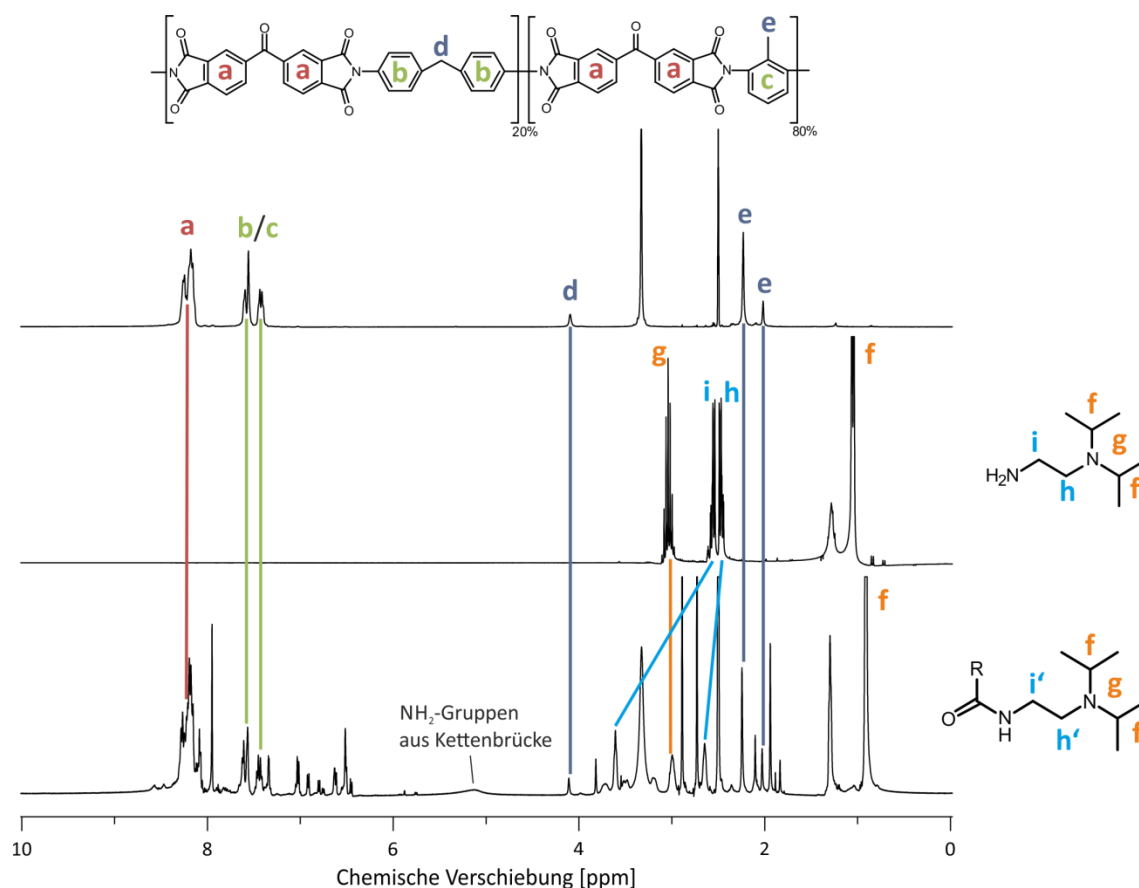


Abbildung 29: NMR-Spektren in d-DMSO, Oben = original Lenzing P84®; Mitte = DIPEDA als Modifizierungsreagens; Unten = modifiziertes Lenzing P84® bei einem Modifizierungsgrad von 100% mit Kettenbrüchen (vgl. analoge Spektren im Anhang).

Abbildung 30 zeigt ein weiteres Beispiel zur Verdeutlichung der Herangehensweise. Der Modifizierungsgrad kann auch hier über die Normierung des Peaks d und weitere Integration des Peaks h mit Gleichung 30 ermittelt werden. Jedoch zeigt das Beispiel auch die Grenze der Charakterisierungsmethode in Bezug auf die Kettenbrüche. Hier ist der breite Peak bei 5 ppm nicht mehr zu erkennen und somit auch nicht integrierbar. Trotzdem zeigt die GPC eine Abnahme der Molmasse des modifizierten Polymers. Da die Protonen der NH₂-Gruppen leicht austauschbar sind, kann es dazu kommen, dass sie im NMR-Spektrum nicht sichtbar sind.^[60] Die Ergebnisse zur Kettendegradierung müssen immer mit Werten der GPC verglichen und kritisch diskutiert werden.

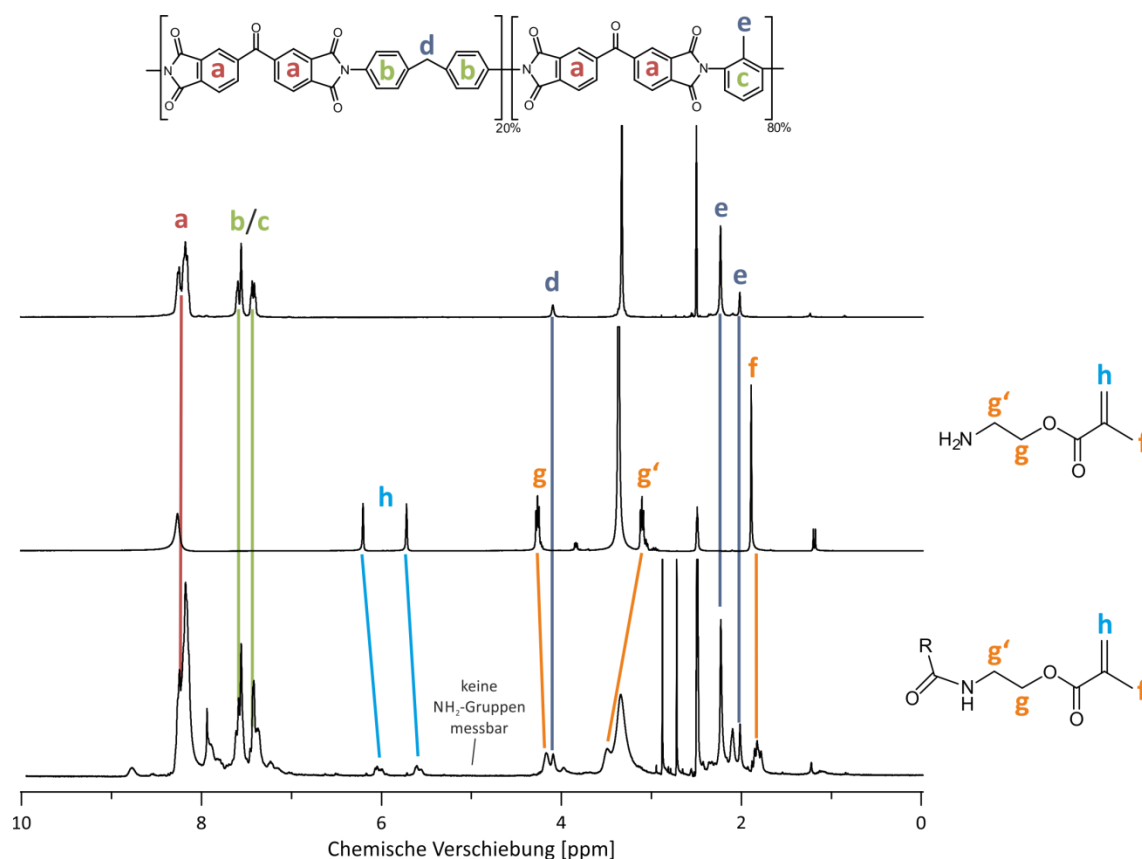


Abbildung 30: NMR-Spektren in d-DMSO, Oben = original Lenzing P84®; Mitte = AEMA als Modifizierungsreagens; Unten = modifiziertes Lenzing P84® bei einem Modifizierungsgrad von 50 % mit Kettenbrüchen, welche jedoch im NMR-Spektrum nicht mehr zu erkennen sind (vgl. analoge Spektren im Anhang).

4.4.3 Elementaranalyse (EA)

Bei der Elementaranalyse (EA) wird die zu bestimmende Probe zunächst mit einer Waage exakt eingewogen und bei hohen Temperaturen von bis zu 1800 °C unter Ausnutzung von Reaktionsexothermen mit reinem Sauerstoff katalytisch verbrannt. Anschließend werden die definierten Verbrennungsgase (CO₂, H₂O, N₂) spezifisch oder gaschromatographisch separiert und nacheinander quantifiziert. Da bei dieser Messmethode die Reihenfolge der Elemente in einer Probenmessung technisch exakt festgelegt ist, erlaubt dies sowohl die eindeutige Identifizierung über die Peakflächen der Messsignale, als auch gleichzeitig die Mengenerfassung der einzelnen Elemente. Mit Hilfe der bekannten Einwaage lässt sich der jeweilige prozentuale Massenanteil der Elemente in der analysierten Probe genau berechnen.^[61, 62]

Die Analysen in dieser Arbeit wurden vom Labor für Mikroanalytik und Thermoanalyse des Lehrstuhls für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie an der Universität Duisburg-Essen Campus Essen durchgeführt. Für die Analyse wurde das Gerät EURO_EA der Firma EUROVector und V_2O_5 als Zuschlag verwendet. Die Anteile von Brom, Iod und Chlor wurden potentiometrisch mit dem Gerät 716DmS-Titrino der Firma Metrohm ermittelt.

4.4.4 Rheologie

Die Rheologie ist die Lehre vom Fließen sowie der Deformation. Einzuordnen ist die Rheologie als Teilgebiet der Physik oder der Physikalischen Chemie, da die wichtigsten Messgrößen wie Geschwindigkeiten und Kräfte mechanische Größen sind. Die Rheologie befasst sich jedoch nicht nur mit dem Fließverhalten mehr oder weniger viskoser Flüssigkeiten, sondern bewegt sich zwischen den beiden Extremen des Fließens einer idealen Flüssigkeit und der Verformung eines Festkörpers. Rheologische in-situ Experimente stellen eine wichtige Möglichkeit für kinetische Untersuchungen an chemisch vernetzenden Systemen dar.^[63]

Der Gelpunkt eines Systems, also der Punkt an dem sich ein chemisches Netzwerk innerhalb der gesamten Probe ausgebildet hat, kann anhand rheologischer Untersuchungen exakt bestimmt werden. Sie sollen daher in der vorliegenden Arbeit genutzt werden, um wichtige Erkenntnisse über die Kinetik der UV-Vernetzung bei verschiedenen Rakellösungen zu erhalten. Für diese Untersuchungen wurde das Rheometer von Anton Paar (Physica MCR301) verwendet. Damit der Gelpunkt zuverlässig bestimmt werden kann, ist es notwendig im linear viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) zu arbeiten. Dieser ist der Scherbereich, in welchem Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') unabhängig von der Scherbelastung sind. Um den LVE-Bereich der verwendeten Lösungen zu ermitteln, wurde zunächst ein Amplitudensweepversuch durchgeführt.^[63] Dazu wurden in dem für die Oszillationsversuche benutzten Aufbau (Platte/Platte-Messsystem; Spalt: 10 μm ; Stempeldurchmesser: 15 mm) 0,1 ml Probenlösung 30 Minuten mit einer Amplitude von 0,001 % bis 100 % (logarithmischer Verlauf) und mit einer Kreisfrequenz von 10 rad s^{-1} vermessen. Um die Vernetzung

während der Messung möglichst nicht zu beeinflussen, sollten diese Versuche bei möglichst kleinen Amplituden durchgeführt werden.^[63] Bei Amplituden $< 0,05\%$ traten deutliche Messwertschwankungen auf, daher wurde bei allen Versuchen eine Amplitude von $0,1\%$ vorgegeben.

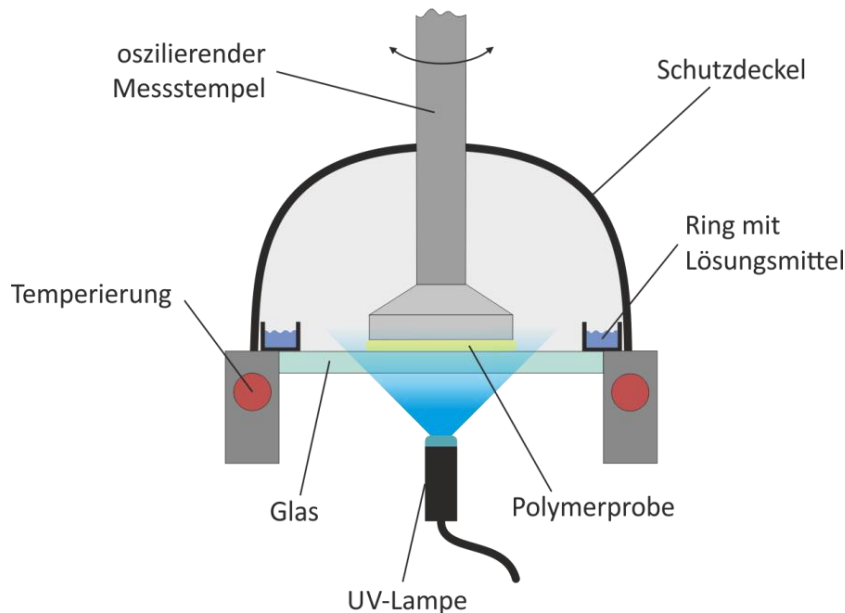


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Rheologieversuchsaufbaus zur Vermessung der Vernetzungskinetik von Polymerlösungen unter UV-Bestrahlung.

Um die Kinetik der Vernetzung zu bestimmen wurden, im selben Messsystem, Oszillationsversuche durchgeführt. Über einen Lichtleiter konnte die Probe während des Versuches von unten durch eine Glasplatte mit UV-Licht einer 100 W Quecksilberlampe beleuchtet werden. Zunächst wurde anhand der Blendenöffnung der Lampe die Intensität auf 26 mW/cm^2 eingestellt. Dies entspricht der Intensität der Quecksilberlampe in der zur Membranherstellung verwendeten UV-Box. Die Proben wurden zunächst 30 Sekunden durch Rotation des Stempels und durch weitere 30 Sekunden ohne jegliche einwirkenden Kräfte äquilibriert. Danach begann die Messung zunächst ohne UV-Bestrahlung. Nach zwei Minuten wurde die Blende der Lampe geöffnet und die Vernetzungsreaktion damit gestartet. Um das Ausfällen des Polymers und das Verdampfen des Lösungsmittels während der Messung zu verhindern wurde die Messeinheit mit einem dafür vorgesehenen Temperier- bzw Schutzdeckel abgedichtet und ein Edelstahlring gefüllt mit Lösungsmittel im Probenbereich platziert. Des Weiteren

wurde das Messsystem, besonders die Bodenplatte, auf 20 °C temperiert (s. Abbildung 31).

Der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G'') wurden durchgehend bestimmt und der Gelpunkt als Schnittpunkt der beiden erhaltenen Kurven ermittelt.^[63] Ausgewählte Rakellösungen mit unterschiedlichen Vernetzern und Vernetzeranteilen sowie unterschiedlichen Verdünnungen wurden vermessen, um so die Zusammenhänge zwischen Polymerkonzentration, Vernetzergehalt und Vernetzungsgeschwindigkeit zu erkennen.

4.4.5 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur optischen Charakterisierung der Membranen wurden Oberflächen und Querschnitte im Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. In den Aufnahmen lassen sich große Defekte der Membranen, aber auch deren Mikro- und Makrostruktur, erkennen. Durch den Vergleich der REM-Bilder von Membranen mit verschiedenen Herstellungsparametern, ist es möglich, Änderungen in der Morphologie der Membranen auf Einflüsse der Parameter im Herstellungsprozess zurückzuführen.

Zur Vermessungsvorbereitung war es nötig die Membranen in destilliertem Wasser zu waschen um das Glycerin, welches zur Imprägnierung diente, zu entfernen. Leicht feucht vom Waschprozess wurden die Membranen zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren und unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gebrochen. Danach stand eine viertägige Trocknung im Vakuumofen bei 45 °C und 40 mbar an, um eine „Probenwanderung“ unter dem Elektronenstrahl im Vollvakuum zu vermeiden. Zur Vermessung wurden die Membranen mit der Bruchkante nach oben in einen speziellen Probenhalter eingespannt. Direkt daneben wurde eine Probe mit der Oberseite der Membran nach oben auf den Probenträger fixiert. In einem sogenannten „Sputter“ (K550X, Emitech Ltd., Ashford / UK) wurden die Membranen unter Vakuum mit Gold beschichtet und zur Aufnahme der Bilder in das Rasterelektronenmikroskop S420 der Firma Leica Cambridge Instruments eingeführt.

4.4.6 Permeabilitätsmessungen

Alle Membranen dieser Arbeit mussten auf ihre Qualität und Eigenschaften geprüft werden. Zunächst wurden die Membranen durch einfaches Knicken auf ihre mechanische Stabilität getestet. Jene, welche keine Defekte nach dem Knicken aufwiesen, wurden weiter in der „Dead End“-Filtration und teilweise in der „Kontinuierliche“-Filtration charakterisiert.

„Dead End“-Betrieb

Als Vorversuch kam der „Dead End“-Betrieb oder auch „Batch“-Betrieb genannt zum Einsatz. Dabei wurde die Eignung der Membran hinsichtlich der Nanofiltration getestet. Erfahrungswerte zeigen, dass eine Polyimid-Membran mit einer Permeabilität über 7 L/h bar m^2 nie den Anforderungen einer Nanofiltration gerecht wird. Daher wurde diese nach Reproduzierungsversuchen in dieser Arbeit direkt aussortiert.

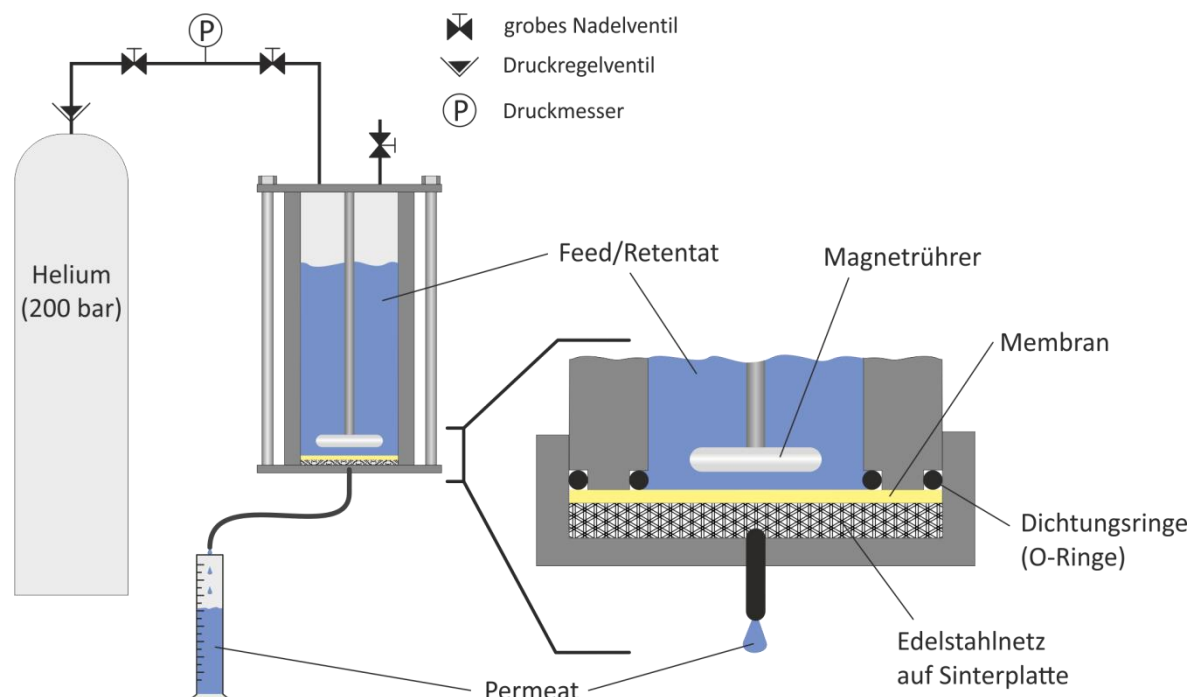


Abbildung 32: Schematische Darstellung vom „Dead End“-Betriebsaufbau.

Das Prozedere dieser Vermessung war für alle Membranen gleich. Zunächst wurden aus den hergestellten und mit Glycerin imprägnierten Flachmembranen (20 x 40 cm) mit einem Lochseisen ($\varnothing = 45 \text{ mm}$) optisch defektfreie, runde Proben ausgestanzt und 2 Stunden in Isopropanol gewaschen. Danach stand eine Äquilibration von 24 Stunden an, um eventuelle Quellungen und Inhomogenitäten auszugleichen. Die so präparierten

Proben wurden auf ein feinmaschiges Stahlnetz gelegt, um die mechanische Stabilität zu erhöhen. Zur Fixierung der Membran kamen zwei Dichtungsringe zum Einsatz. Zwischen bzw. über ihnen wurde ein hohler Stahlzylinder positioniert und verschlossen und der so entstandene Hohlraum mit dem entgastem Lösungsmittel (130 ml) gefüllt. Bei einem Heliumdruck von bis zu 20 bar konnte nun gravimetrisch, in Abhängigkeit von der Zeit und bei einer aktiven Membranfläche von 8.04 cm^2 , die Permeabilität bestimmt werden (s. Abbildung 32).

Bei der Verwendung des „Dead End“-Aufbaus als Vorversuch wurde auf Grund der hohen Viskosität (geringer Fluss auch bei Defekten) und der nicht toxischen Eigenschaft Isopropanol verwendet. Zur Vermessung von komplett lösungsmittelstabilen Membranen wurde jedoch auch Dimethylformamid (DMF) verwendet, da vom relativ aggressiven DMF für die kontinuierliche Vermessung zu große Risiken für Personen und Materialien ausgingen. Die Durchführung lief analog zu den Vorversuchen, mit Ausnahme dessen, dass zusätzlich nach den Permeabilitätsmessungen noch der Rückhalt in diesem Aufbau vermessen wurde (s. Kapitel 4.4.7).

„Kontinuierliche“-Betriebsweise

Hergestellte Membranen, welche in den Vorversuchen das Potenzial zu Nanofiltrationsmembranen aufwiesen, wurden in dem in dieser Arbeit entwickelten und aufgebauten „kontinuierlichen Nanofiltrationsaufbau“ (s. Kapitel 4.5) mit verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Hexan und Isopropanol) vermessen. Dazu wurden aus den hergestellten und mit Glycerin imprägnierten Flachmembranen (20 x 40 cm) mit einem Lochisen ($\varnothing = 72 \text{ mm}$) optisch defektfreie runde Proben ausgestanzt und 2 Stunden in dem Startlösungsmittel gewaschen. Danach stand eine Äquilibrationszeit von 24 Stunden in dem gleichen Lösungsmittel an. Nach Einspannen der Membran in der Apparatur mittels eines feinen Stahlnetzes und zwei Dichtungsringen, wurden die Messzellen mit 20 ml/min gefüllt und verbleibende Luftbläschen in der Apparatur herausgespült. Die aktive Membranoberfläche betrug nun $16,62 \text{ cm}^2$. Nun konnte die Filtration wahlweise im „Cross Flow“-ähnlichen oder im „Dead End“-Modus gefahren werden. Der nötige Druck wurde durch eine Hochdruckflüssigchromatographie- (HPLC) Pumpe gewährleistet und betrug 23 bar. Der „Cross-Flow“-Betrieb ist wie schon

angedeutet kein „Cross-Flow“ im eigentlichen Sinne, sondern eine Kombination aus einer vollständig durchmischten Zelle und kontinuierlichem Feedaustausch (s. Abbildung 33).

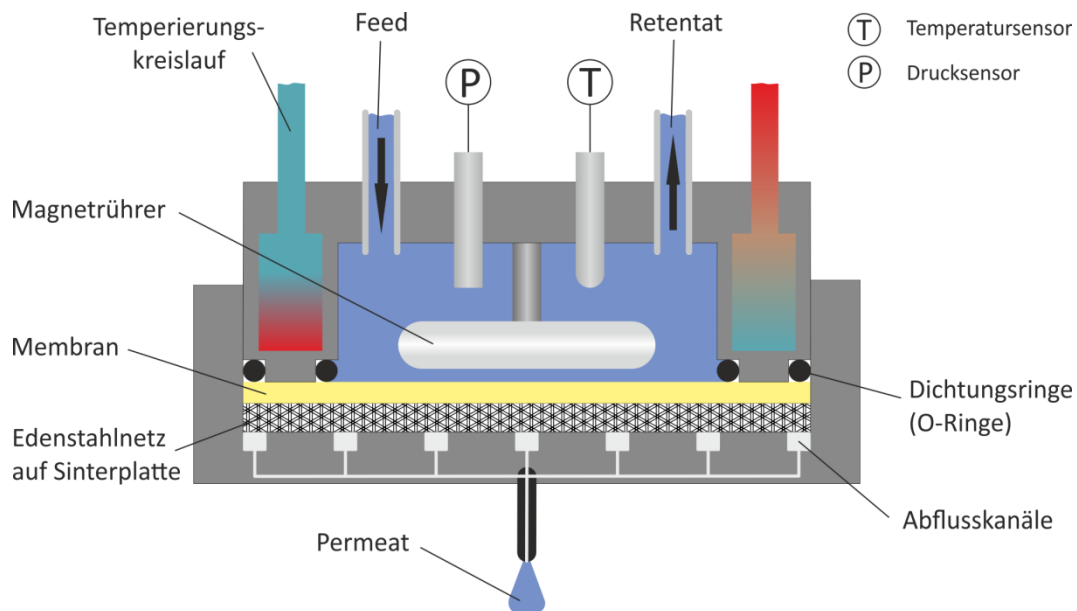


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Aufbaus der Messzelle bei der „Kontinuierlichen“ - Filtration. Der gesamte Anlagenaufbau ist in Kapitel 4.5 dargestellt.

Mit einem Rührerdurchmesser von 3 cm und einer Betriebsgeschwindigkeit von 300 rpm ergibt sich eine Lineargeschwindigkeit von 23.6 cm/s. Die Temperatur wurde im Verlauf der Filtration durch Regelung des Kühlkreislaufts auf 20 °C gehalten. Nach Erreichen des Betriebsdrucks und der Betriebstemperatur, musste sich das System über 8 bis 24 Stunden in einem stationären Zustand einpendeln. Dieser Zustand ließ sich anhand der konstanten Pumpenleistung und des konstanten Drucks in der elektronischen Aufzeichnung erkennen. Ab diesem Zeitpunkt konnten über gravimetrische Messungen, abhängig von der Zeit, unter Berücksichtigung des Drucks die konstante Permeabilität der Membranen ermittelt werden. Durch Zugabe eines Farbstoffes im gerührten Vorratsgefäß, konnten nach einer ausreichenden Wartezeit (mindestens 24 Stunden) die Permeabilitäten unter den Bedingungen der Rückhaltmessung im gleichen Lösungsmittel vermessen werden. Nach erfolgreicher Vermessung der Membran im ersten Lösungsmittel, konnte die Apparatur mit dem nächsten Lösungsmittel gespült werden. Dazu waren bis zu einem Liter des „neuen“ Lösungsmittels nötig um sicherzustellen, dass das „alte“ Lösungsmittel mit Farbstoff herausgespült wurde. Anschließend konnte analog zur vorherigen Beschreibung die Membran konditioniert und vermessen werden.

4.4.7 Rückhaltmessungen

Die wichtigste Eigenschaft einer Membran ist ihr Rückhalt. Deswegen wurden alle Membranen dieser Arbeit, welche nach den Vorversuchen nicht aussortiert wurden, auf ihre Rückhalteigenschaften geprüft. Diese Rückhaltmessungen wurden direkt nach den jeweiligen Permeabilitätsmessungen durchgeführt. Somit war eine erneute Konditionierung der Membranen nicht notwendig. Außer den Rückhaltmessungen in DMF für komplett lösungsmittelstabile Membranen, welche in der „Dead End“-Filtration vermessen wurden, wurden alle sonstigen Membranen in der „Kontinuierlichen“-Filtration charakterisiert. Dazu wurde ein Feed mit einer Farbstoffkonzentration von 0,01 g/L angesetzt. Als Farbstoffe kamen Bengal Rosa (RB) mit 1017 g/mol und Unisol Blue (UB) mit 322 g/mol zum Einsatz. Nach den Filtrationsversuchen wurden die Konzentrationen des Feeds c_F und des Retentats c_R mit dem des Permeats c_P verglichen und es konnte der prozentuale Rückhalt bezogen auf den Feed R_F und auf das Retentat R_R berechnet werden (s. Gleichung 31/32).

$$R_F = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 31}$$

$$R_R = \left(1 - \frac{c_P}{c_R}\right) \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 32}$$

Die Konzentrationen der Farbstoffe wurden mittels UV-Vis Spektroskopie ermittelt. Über das Lambert Beer'sche Gesetz kann anhand der Absorption der Probe bei einer bestimmten Wellenlänge die Konzentration errechnet werden.^[61, 64] Dazu ist eine Kalibrierung nötig. Zur Kalibrierung wurden jeweils 250 ml Stammlösung mit einer Konzentration von 1 g/L bzw. 0,1 g/L angesetzt. Diese wurden anschließend im UV-Spektrometer vermessen, um im Spektrum die größte alleinstehende Bande (RB: 555 nm; UB: 436 nm) zu ermitteln und eine Maximalkonzentration der Verdünnungsreihe abzuschätzen. Für die Kalibrierung wurden Verdünnungsreihen mit je 6 Verdünnungen zwischen 0,01 und 0,0001 g/L erstellt und vermessen, so dass später die Konzentrationen anhand der so erstellten Kalibrierung bestimmt werden konnten.

„Dead End“-Betrieb

Die Bestimmung des Rückhaltes bei komplett lösungsmittelstabilen Membranen wurde mit DMF im „Dead End“-Setup durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass bei einem Rückhalt der Membran im Laufe der Messung die Konzentration des Farbstoffes über der Membran (auch als Feed zu deklarieren) steigt. Um den Effekt der Konzentrationspolarisation zu minimieren, wurde die Messzelle mit einem mechanischen Rührer versehen (s. Abbildung 32). Die Rückhaltmessung wurde direkt nach der Permeabilitätsmessung durchgeführt, indem eine Testlösung von 100 ml in den entleerten Zylinder mit der Membran gefüllt wurde. Nach erneutem Verschließen der Zelle wurde die Messung mit einem Heliumdruck von 15 bar gestartet. Bei jeder Messung ließ man genau 50 ml des Feeds permeieren und stoppte dann die Messung. Das Permeat und das aufkonzentrierte Feed, welches nun auch Retentat genannt werden kann, wurde mit der UV-VIS Spektroskopie vermessen und der Rückhalt konnte gemäß Gleichung 31 bzw. 32 berechnet werden. So ist es möglich auch unter Batchbedingungen reproduzierbare und vergleichbare Messergebnisse zu erhalten.^[65]

„Kontinuierliche“-Betriebsweise

Nach Beendigung der Permeationsmessung im kontinuierlichen und überströmten Filtrationsaufbau, wurde im Vorratsgefäß der gewünschte Farbstoff gelöst und der Permeat- sowie auch den Retentatfluss in das Vorratsgefäß zurückgeführt. Nach 24 Stunden konnte davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationen in der Anlage überall konstant waren. Nun konnte die Rückhaltmessung gestartet werden, indem der Permeatfluss in Abhängigkeit von der Zeit in einem abgeschlossenen Gefäß gesammelt wurde. Nach gravimetrischer Vermessung der Probe, wurde wie oben beschrieben die Konzentration gemessen. Ebenso wurde die Konzentration der Vorlage und des Retentats bestimmt. Bei Letzterem wurde sichergestellt, dass der Fluss größer dem des Permeates ist. Durch diese Vorgabe, mit der Kombination der vollständigen Vermischung in der Zelle, konnten zu keiner Zeit Konzentrationspolarisationseffekte beobachtet werden. Dies hat den Vorteil, dass zu jedem Zeitpunkt der Messung der „wahre“ Rückhalt der Membran über Gleichung 32 berechnet werden konnte. Da das Vorlagevolumen im Verhältnis zum Volumen der entnommenen Vermessungsproben „unendlich“ groß war (2 L zu max. 10 ml) und anschließend dem Vermessungssystem

wieder zurückgeführt wurde, konnten auch keine Aufkonzentrierungen des Feeds und des Retentats festgestellt werden. Somit wurden Fehlerquellen bei dieser Messung maximal reduziert.

4.4.8 Quellungsmessungen

Um den Einfluss der Vernetzung auf das Polyimid sichtbar zu machen und mit den Fluss- und Filtrationsmessungen vergleichen zu können, wurden Quellungsversuche an dichten Polyimidfilmen durchgeführt. Da bei den UV-vernetzten Filmen sichergestellt werden musste, dass die Filme homogen sind und komplett durchbestrahlt wurden, konnten nur Filme mit einer maximalen Rakelhöhe von 20 µm verwendet werden. Die so hergestellten Polymerfilme waren als einzelne Folien nicht für Quellungsmessungen handhabbar. Hinzu kam noch der große Fehler bei den gravimetrischen Messungen. Aufgrund dessen wurden in der universitären Werkstatt Einspanngitter angefertigt, wodurch es möglich war aus mehreren dünnen Polymerfilmen einen dickeren Polymerfilm zu simulieren (s. Abbildung 34).

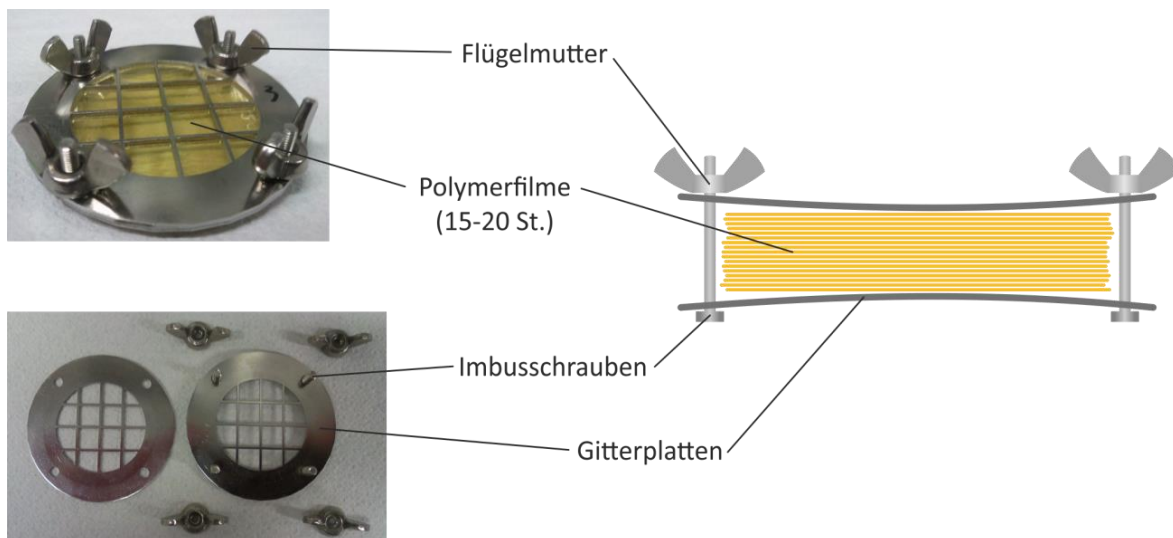


Abbildung 34: Schematische Darstellung und Bilder der Einspanngitter mit Polymerfilmen für die Quellungsmessungen.

Dazu wurden mit Hilfe eines Locheisens ($\varnothing = 36$ mm) aus den Polymerfolien der gleichen Herstellungsweise Proben ausgestanzt und mit leichter Befeuchtung von Toluol übereinander geschichtet (15-20 Stück). Zwischen den angefertigten Gittern wurden die Filme mittig positioniert und anschließend mit vier Flügelschrauben zusammen gepresst.

Nach drei Tagen im Vakuumofen bei 45 °C und 80 mbar wurden die so präparierten Proben in einem mit Lösungsmittel (Toluol, Hexan, Isopropanol und DMF) gefüllten Becherglas gelagert. In regelmäßigen Intervallen wurde gravimetrisch die Gewichtszunahme m_f dokumentiert und mit dem trockenen Ausgangsgewicht m_{tr} verglichen. Somit konnte der Quellungsgrad Q berechnet werden um die unterschiedlichen Proben miteinander zu vergleichen.

$$Q = \left(\frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}} \right) \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 33}$$

Nach Beendigung der Quellungsmessung wurden alle Proben wieder im Vakuumofen getrocknet und erneut gravimetrisch vermessen. Der Massenverlust m_l wurde aus dem trockenen Anfangsgewicht m_{tr} und dem trockenen Endgewicht m_{end} berechnet.

$$m_l = \left(\frac{m_{tr} - m_{end}}{m_{tr}} \right) \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 34}$$

Bei allen Gewichtsangaben ist zu beachten, dass das reine Probengewicht verwendet werden muss, d.h. ohne das Gewicht der Quellungsgitter.

4.5 Nanofiltrationsanlage

In dieser Arbeit wurde eine neue Nanofiltrationsanlage zur Langzeitvermessung der NF-Membranen in organischen Lösungsmitteln geplant und aufgebaut. Diese soll hier nun erklärt und ihre Vorteile bzw. besonderen Eigenschaften erläutert werden. Zunächst soll die Abbildung 35 einen allgemeinen Überblick über den Aufbau der Anlage verschaffen.

Der Druck wird über eine eigens für die Anlage umgebaute und angepasste Hochdruckflüssigchromatographie (HPCL) -Pumpe der Firma „Jasco“ aufgebaut. Sie besitzt eine maximale Förderleistung von 20 ml/min mit einem pulsationsfreien Druckaufbau bis zu 250 bar. Als Vorratsgefäß dient ein zwei Liter Messzylinder, aus dem, über eine mit einem Filter versehene Teflon-Kapillare, das Lösungsmittel mit ggf. einem gelösten Farbstoff angesaugt wird. Nun wird bis zum Druckbegrenzungsventil ein Vordruck aufgebaut, welcher in der Regel 35 bar beträgt. Um den in diesem Bereich

eingebauten Drucksensor vor zu hohen Drücken zu schützen, ist dort ein Überdruckventil (öffnet bei 60 bar) in Form eines Rückschlagventils eingebaut. Der dort erzeugte Druck wird über den Drucksensor (Membran-Drucksensor) als analoges Signal in einer Verschaltungs- und Umrechnungseinheit von „National Instruments“ in ein digitales Signal umgerechnet und an den Computer weitergeleitet. Dort werden die Daten über die mit der „benutzerfreundlichen“ Programmierungssoftware „DASY-Lab“ (Data Acquisition System Laboratory) neu programmierte Regelungssoftware ausgewertet und weiterverarbeitet. Über die Benutzeroberfläche kann nun der gewünschte Druck angegeben werden (35 bar) und über einen PID-Regler wird die Fördermenge der Pumpe so gesteuert, dass der gewünschte Druck aufgebaut und gehalten wird. Dieser Vorgang ist analog für alle Sensoren, welche für eine Parameterregelung notwendig sind, so eingerichtet.

Das Druckbegrenzungsventil kann zwischen 10 bar und 26 bar Durchlassdruck eingestellt werden. In dieser Arbeit wurde immer mit 23 bar gearbeitet. Nach diesem Ventil folgt ein einfaches „Verteilungsrohrsystem“, welches jeweils von den Messzellen mit einem Auf/Zu-Ventil getrennt ist, um dem Benutzer die Möglichkeit zu geben, nur eine Messzelle zu verwenden. In diesem „Verteilungssystem“ wird der Druck gemessen und ebenso mit dem Computer dokumentiert. Nach dem Auf/Zu-Ventil durchfließt das Lösungsmittel zuerst ein Magnetventil (mit der Einrichtung Strom = Auf) und dann ein Durchflussregelventil in Form eines feinen Nadelventils. Die nun erreichte Zelle wird druck- und temperatur-überwacht und geregelt. Sie kann durch ein Auf/Zu-Ventil komplett geschlossen verwendet werden oder durch ein weiteres Durchflussregelventil überströmt genutzt werden. Der Druck in der Zelle ergibt sich über das zuvor eingestellte Druckbegrenzungsventil und wird an den Computer weitergeleitet. Dort wird dieser Druck zeitgleich mit dem Druck des „Verteilungssystems“ verglichen und bei einem zu großen Abfall des Drucks in der Zelle bezogen auf das „Verteilungssystem“ wird das Magnetventil automatisch geschlossen. Dieser Druckabfall ist möglich, da das Durchflussregelventil vor der Messzelle den Fluss begrenzt. Bei einem während der Messung auftretenden Defekt der Membran wird so der Fluss abrupt erhöht und der Druck fällt, da der Fluss in die Zelle begrenzt ist. Das Durchflussregelventil muss jedoch regelmäßig kontrolliert und ggf. nach- oder eingestellt werden. Bei der Verwendung

dieser Anlage im überströmten Modus läuft das Lösungsmittel über Teflon-Schläuche ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) zurück in das Vorratsgefäß.

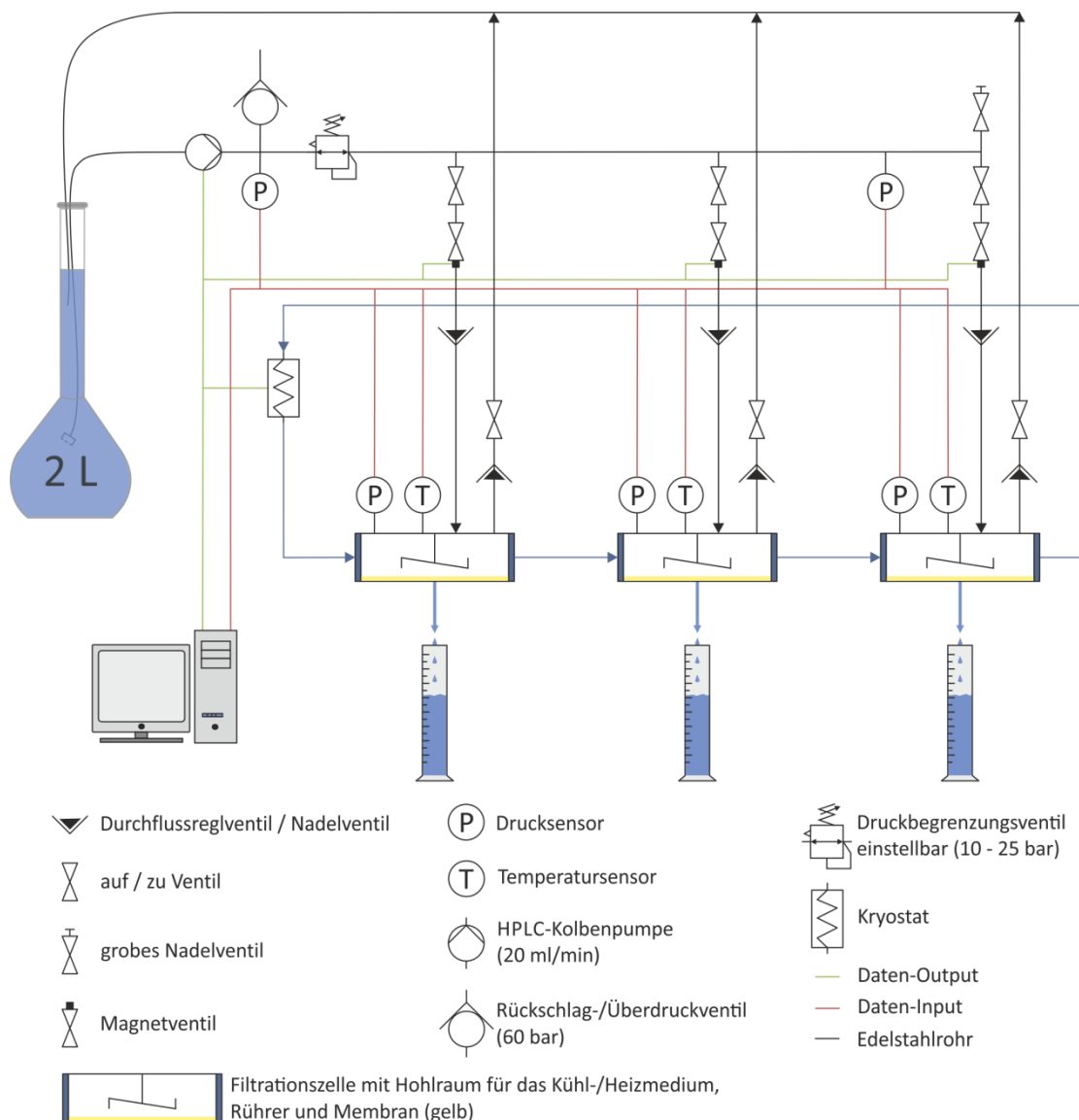


Abbildung 35: Zeichnung der in dieser Arbeit neu entwickelten und aufgebauten Nanofiltrationsanlage mit automatisch gesteuerter Druck- und Temperaturregelung mit Legende. Die Anlage kann kontinuierlich bzw. Membran überströmend oder auch im „Dead End“-Modus gefahren werden. Für einen schematischen Aufbau der Filtrationszelle siehe Abbildung 33.

Um eine perfekte Durchmischung des Lösungsmittels in der Zelle zu gewährleisten, wird diese mit einem zum Flügelrührer modifizierten Rührmagnet durchmischt. Der Rührmagnet besitzt zwei ein Zentimeter lange und 0,5 Zentimeter hohe angewinkelte Flügel und wird über eine unter der Zelle angebrachten Magnetrührer zum Rotieren gebracht. Der Rührer ist ca. 2-3 Millimeter über der Membran positioniert und kann maximal mit einer Leistung von 600 rpm gleichmäßig rotieren. Das Zellenvolumen beträgt ca. 130 cm^3 (s. Abbildung 33).

Um den Einfluss der Viskosität des Lösungsmittels konstant zu halten, wird die Zelle über einen Kryostaten der Firma „Julabo“ temperiert. Dazu wird die aktuelle Temperatur über den Temperatursensor in der Zelle an den Computer gesendet und analog zum Druck verarbeitet. Die aktuelle Temperatur ergibt sich aus der Temperatur von nur einer Zelle oder einem Durchschnitt der verwendeten Zellen. Dies kann in der Benutzeroberfläche eingestellt werden. Die gewünschte Temperatur (in dieser Arbeit 20 °C) der Zelle wird ebenfalls über die Benutzeroberfläche eingegeben und die Regelsoftware steuert den Kryostaten so, dass die gewünschte Temperatur in den Zellen erreicht wird. Für eine effektive Temperierung sind die Zellenwände hohl und werden mit dem Temperiermedium durchströmt (s. Abbildung 33).

Einen Überblick über den realen Aufbau der Anlage bietet die Abbildung 36. Des Weiteren sind im Anhang Bilder zum Zellaufbau, Verschaltungskasten, zur Benutzeroberfläche und der Programmierungsstruktur mit „DASY-Lab“ beigefügt.



Abbildung 36: Bilder des realen Aufbaus der in dieser Arbeit neu entwickelten und gebauten Nanofiltrationsanlage, links = Überblick mit Steuerungscomputer, Anzeigebildschirm, Kryostat und Abzug, rechts = HPLC-Pumpe, Vorratsgefäß, Messzellen, Verschaltungskasten sowie diverse Ventile und Sensoren.

5. Ergebnisse

5.1 Modifizierung des Polyimids

Um, wie im Kapitel „Zielsetzung und Konzept“ schon erwähnt, eine höhere UV-Reaktivität der Polyimids zu erhalten wurde das kommerzielle Polyimid modifiziert. Bei allen Modifizierungen des Polyimids Lenzing P84® in dieser Arbeit wurde das Polymer, mit einer ursprünglichen Molmasse von ca. 34000 g/mol, zu kleineren Molmassen degradiert (s. Kapitel 5.1.1 und 5.1.2). Die primären Amine, welche eigentlich nur zur Einfügung einer weiteren Seitengruppe in das Rückgrat des Polymers dienen sollten, erzeugten eine Kettenspaltung. Zunächst greift das Amin wie geplant die Imidgruppe an. Danach wird die so entstandene Amid-Gruppe, welche nun das Rückgrat des Polymers ist, erneut angegriffen und zu einem Amid und zu einem Amin gespalten (s. Abbildung 37). Diese Molmassenänderungen haben einen negativen Einfluss auf die mechanische Stabilität des makroskopischen Materials, wie es bei den Membranen Verwendung finden soll. Aus diesem Grund wurden mehrere Modifizierungswege überlegt und getestet, um die Kettenbrüche zu minimieren.

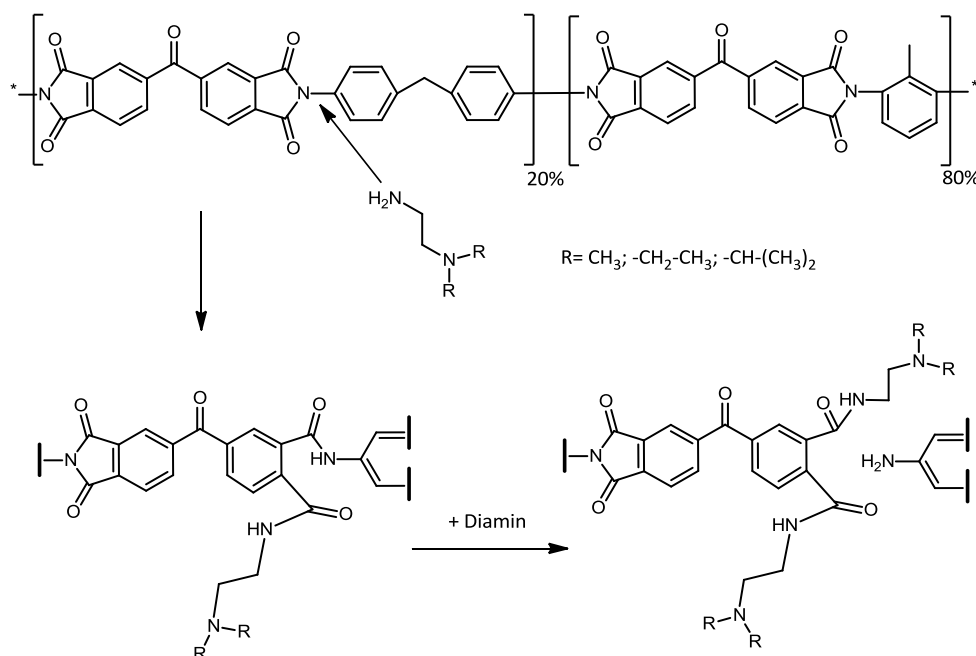


Abbildung 37: Allgemeine Darstellung der Modifizierungsreaktion mit anschließendem Kettenbruch.

5.1.1 Heterogene Modifizierung

Da in einigen Literaturstellen^[9, 42, 44] von einer heterogenen Vernetzung des Polyimids mit einem primären Diamin berichtet wird, ohne dass Kettenbrüche zu beobachten waren, wurde das Polyimid heterogen als grobes Granulat mit einer mittleren Korngröße von ca. 1 mm modifiziert. Die NMR-Spektren zeigten, dass alle heterogenen Modifizierungen, in Toluol und Ethanol mit den in dieser Arbeit verwendeten Reagenzien über einen Zeitraum von 24 Stunden, erfolgreich waren (s. Anhang). Aus diesen NMR-Spektren wurden, wie in Kapitel 4.4.2 erklärt, die Modifizierungsgrade berechnet. Daraus konnte über die Annahme, dass jeder zweite Modifizierungsangriff einen Kettenbruch erzeugt und dass das Polyimid eine Ausgangsmolmasse von 34000 g/mol hat, eine theoretische Molmasse berechnet werden (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Berechnete Modifizierungsgrade basierend auf Peak-Integration der ¹H-NMR-Spektren nach 24 Stunden Reaktionszeit mit Toluol und Ethanol als Lösungsmittel und die sich daraus ergebenden Molmassen, wenn jede zweite Reaktion zu einem Kettenbruch führt. Das Ausgangspolymer Lenzing P84® hat eine Molmasse von 34000 g/mol.

	Modifizierungsgrad [%]		theor. Molmasse [g/mol]	
	Toluol	Ethanol	Toluol	Ethanol
DMEDA	53	38	1606	2240
DEAEA	51	41	1669	2076
DIPEDA	45	32	1891	2659
AEPd	32	10	2659	8510
AEMA	50	22	1702	3868
AEDAP	47	20	1811	4255

Des Weiteren wurden diese theoretischen Molmassen mit den gemessenen zahlenmittleren Molmassen der GPC verglichen (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich der berechneten theoretischen Molmassen mit den gemessenen Molmassen aus der GPC. Das Ausgangspolymer Lenzing P84® hat eine Molmasse von 34000 g/mol.

	GPC Molmassen (M _n) [g/mol]		theor. Molmasse [g/mol]	
	Toluol	Ethanol	Toluol	Ethanol
DMEDA	5700	7200	1606	2240
DEAEA	6000	6900	1669	2076
DIPEDA	11200	12000	1891	2659
AEPd	8600	9100	2659	8510
AEMA	11500	12800	1702	3868
AEDAP	11900	13400	1811	4255

Die Ermittlung des Modifizierungsgrades aus den NMR-Spektren zeigt, dass bei der heterogenen Reaktion auch nach 24 Stunden nur ein Modifizierungsgrad von maximal 50 % erreicht werden kann. Die aus diesen Werten berechneten Molmassen zeigen eine relativ große Abweichung im Vergleich zu den zahlenmittleren Molmassen der GPC. Es ist jedoch möglich die verschiedenen Reaktanden in zwei Gruppen einzuteilen. DMEDA, DEAEA und AEPd weisen eine viel kleinere Differenz zwischen der theoretischen Molmasse und der gemessenen auf. Wohingegen DIPEDA, AEMA und AEDAP eine Abweichung von ca. 10000 g/mol aufweisen. Dies ist ein interessantes Ergebnis und wird in Kapitel 6.1 näher diskutiert. Insgesamt kann jedoch keine wirklich nutzbare Unterdrückung der Kettenbrüche unter der Verwendung der Methode der heterogenen Modifizierung durch die verschiedenen Reagenzien beobachtet werden.

5.1.2 Homogene Modifizierung

Die bei der heterogenen Modifizierung verwendeten Reagenzien wurden auch bei der homogenen Modifizierung angewendet. Auch hier zeigten die NMR-Spektren eine erfolgreiche Modifizierung des gelösten Polymers nach erneuter Fällung, nur mit höheren Modifizierungsgraden als bei der heterogenen Modifizierung. Diese wurden ebenfalls über die Integration der NMR-Peaks berechnet. Des Weiteren wurden auf Basis dieser Daten und der Annahme, dass das Ausgangspolymer eine Molmasse von 34000 g/mol besitzt, die theoretischen Molmassen berechnet und direkt mit denen der GPC-Messungen verglichen (s. Tabelle 4).

Tabelle 4: Berechnete Modifizierungsgrade basierend auf Peak-Integration der ^1H -NMR-Spektren nach 8 Stunden Reaktionszeit mit DMF als Lösungsmittel und die sich daraus ergebenden Molmassen unter der Annahme, dass jede zweite Reaktion zu einem Kettenbruch führt, im Vergleich zu den Molmassen der GPC. Das Ausgangspolymer Lenzing P84® hat eine Molmasse von 34000 g/mol.

	Modifizierungsgrad [%]	theo. Molmasse [g/mol]	GPC Molmasse (M_n) [g/mol]
DMEDA	101	843	580
DEAEA	103	826	760
DIPEDA	100	851	590
AEPd	99	860	600
AEMA	53	1606	13700
AEDAP	55	1547	14900

In Tabelle 4 ist eine deutliche Molmassenabnahme gegenüber dem originalen Polymer zu erkennen. Die theoretischen Molmassenwerte passen sehr gut zu den gemessenen GPC-Werten. DMEDA, DEAEA, DIPEDA und AEPd erzeugen einen Modifizierungsgrad von ca. 100 %. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen quantitativ ablaufen und im Durchschnitt nach jeder zweiten Wiederholungseinheit ein Kettenbruch erfolgt. Die so modifizierten Polymere besitzen alle eine Molare Masse von unter 1000 g/mol. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen liefern das AEMA und das AEDAP andere Ergebnisse. Somit lassen sich auch bei der homogenen Modifizierung zwei Reagenziengruppen festlegen. Beim AEMA und AEDAP weichen die theoretisch berechneten Werte der Molaren Masse erneut wie bei der heterogenen Modifizierung ca. 12000 g/mol ab. Zudem erreichen sie nur einen Modifizierungsgrad von ca. 50 %. Dies ist wiederum ein interessantes Ergebnis, besonders in Kombination zu den Ergebnissen der heterogenen Modifizierung, und wird in Kapitel 6.1 näher diskutiert. Insgesamt kann jedoch auch bei der homogenen Modifizierung keine wirklich nutzbare Unterdrückung der Kettenbrüche durch die verschiedenen Reagenzien beobachtet werden.

Zur Vervollständigung soll hier erwähnt werden, dass eine Unterdrückung der Kettenbrüche auch über die Regelung der Temperatur, über die Regelung des pH-Wertes und über die Reduzierung der Konzentration des hinzugefügten Reagenz (über einen Tropftrichter) zu realisieren versucht wurde. Bei der Variation des pH-Wertes in einem Bereich von 10 bis 4 und der Konzentration in einem Bereich von 0,1 g/L bis 10 g/L konnten keine Unterschiede im Verlauf und Ergebnis festgestellt werden. Allein die Veränderung der Temperatur im Bereich von -10 °C bis 30 °C konnte die Modifizierungsreaktion verlangsamen oder beschleunigen. Sie nahm jedoch keinen Einfluss auf die Anzahl der Kettenbrüche pro Umsatz.

5.1.3 Verkappung des modifizierten Polyimids

Durch die in den vorherigen Kapiteln schon erwähnten Kettenbrüche entstanden neue primäre Amine. Da die Modifizierung bzw. die Entstehung der Kettenbrüche durch ein primäres Amin gestartet wird, war es für die noch folgenden Schritte (s. Kapitel 5.2)

notwendig diese Gruppen über ein Säurechlorid abzufangen. Diese Notwendigkeit bestand jedoch nur bei Polymeren mit einem Modifizierungsgrad höher als 75 %, da ab diesen Wert bei der Verarbeitung und Lagerung der Rakellösungen weitere chemische Reaktionen beobachtet werden konnten. Auf Grund der in dieser Arbeit häufigen und für die Membranherstellung sehr erfolgreichen Anwendung des modifizierten Polyimids mit DIPEDA, wird dieses Polymer in diesem Abschnitt stellvertretend für alle anderen behandelt.

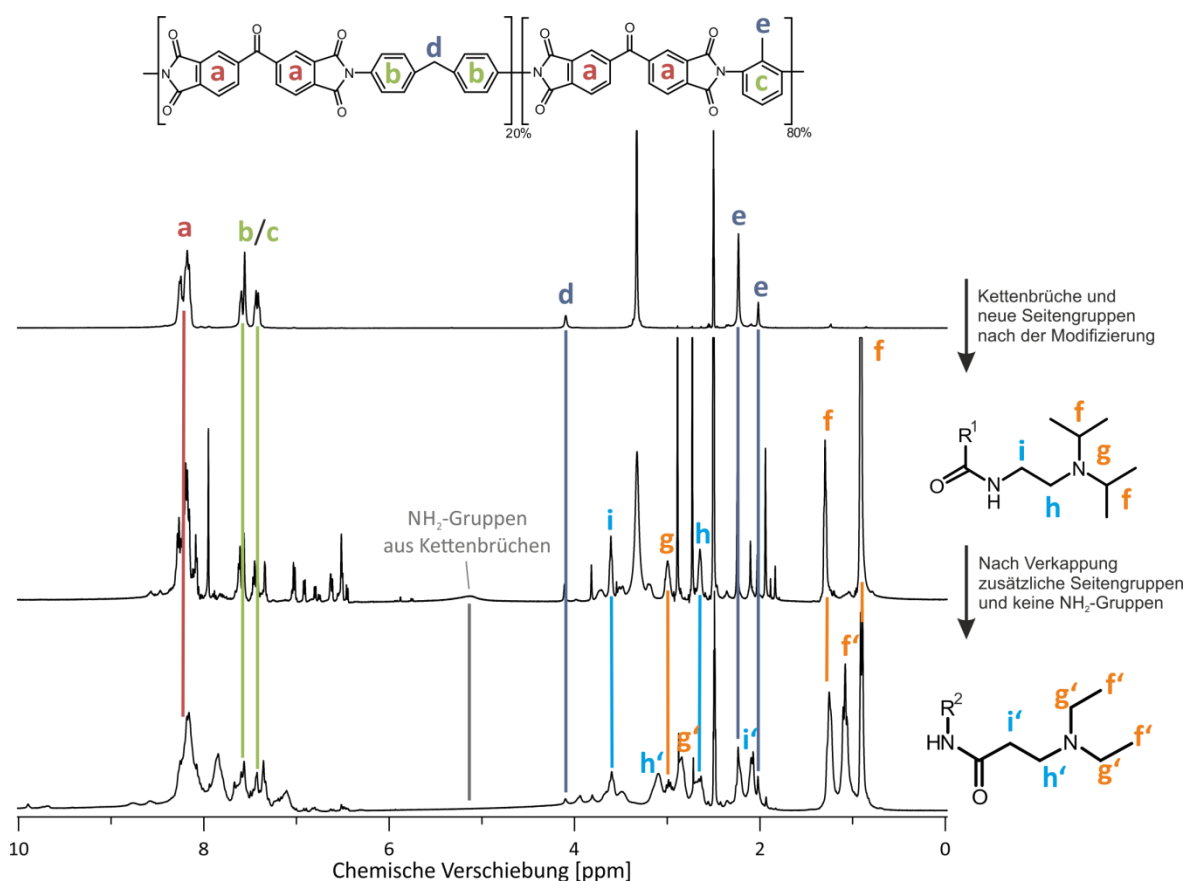


Abbildung 38: NMR-Spektren in d-DMSO, Oben = original Lenzing P84®; Mitte = modifiziertes Lenzing P84® bei einem Modifizierungsgrad von 100% mit Kettenbrüchen. Unten = modifiziertes Lenzing P84® mit anschließender Verknüpfung der NH₂-Gruppen (vgl. analoge Spektren im Anhang).

Insgesamt sind die Spektren der verknüpften Polymere sehr unübersichtlich und weisen viele breite Peaks auf, welche sich überschneiden. Positiv daran ist, dass dies typische Merkmale für NMR-Spektren von Polymeren sind. Somit kann man jetzt schon von einem Einbau der neuen Seitengruppe in das Polymer ausgehen. Trotz der unübersichtlichen und breiten Peaks können die Peaks, ihren Gruppen zugeordnet werden (s. Abbildung 38). Beim Vergleich der NMR-Spektren ist klar zu erkennen, dass die Abfangreaktion erfolgreich war. Zunächst fällt auf, dass der breite Peak von der NH₂-

Gruppe nicht mehr vorhanden ist und dafür die neuen charakteristischen Peaks der neuen Seitengruppe aufgetaucht sind. Besonders die in Abbildung 38 mit f' gekennzeichneten neuen CH₃-Gruppen bei 1,08 ppm lassen sich relativ gut integrieren um weitere Berechnungen durchzuführen. Nimmt man diese Fläche des Peaks und rechnet erneut den Modifizierungsgrad aus, erhält man einen Wert von ca. 50 %. Dieser Wert passt genau mit dem Modifizierungsgrad von 100 % des Ausgangspolymers zusammen. Da jede zweite Modifizierungsreaktion einen Kettenbruch zur Folge hat, steht für die Abfangreaktion die halbe Anzahl an NH₂-Gruppen zur Verfügung. Somit kann der Modifizierungsgrad nur einen maximal Wert von 50 % annehmen. Dieser Wert entspricht damit einem Verkappingsgrad von 100 %.

Tabelle 5: Berechnete Verkappingsgrade der modifizierten Lenzing P84® Polymere basierend auf Peak-Integration der NMR-Spektren und die sich daraus ergebenden Molmassen im Vergleich zu den Molmassen der GPC.

	Verkappingsgrad [%]	theo. Molmasse [g/mol]	GPC Molmasse (M _n) [g/mol]
DMEDA	103	975	980
DEAEA	105	960	1130
DIPEDA	100	979	1100
AEPd	97	984	790

Für das einzelne Polymermolekül bedeutet ein Verkappingsgrad von 100 %, dass eine neue Seitengruppe (128,2 g/mol) hinzukommt. Über diesen Weg lässt sich nun die neue theoretische Molare Masse des modifizierten und verkappten Polyimids einfach berechnen. Der Vergleich mit den Molmassen der GPC weist eine gute Übereinstimmung auf (s. Tabelle 5). Auch die Elementar-Analyse-Daten zeigen für das verkappte, mit DIPEDA modifizierte Polyimid eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, wenn man von den oben genannten Annahmen ausgeht und eine mögliche Protonierung der Stickstoffe in einer sogenannten Hydrochloridform in Betracht zieht. In Tabelle 6 werden die theoretischen Werte mit denen der Elementar-Analyse verglichen. Die beste Übereinstimmung ergibt sich, wenn man annimmt, dass zwei Amide in der Hydrochloridform vorhanden sind. Dies lässt sich bei der Verkappingsreaktion mit einem Säurechlorid (s. Kapitel 4.1.2.3.) leicht vorstellen und ist somit nicht abwegig.

Tabelle 6: Daten der Elementar-Analyse vom verkappten mit DIPEDA modifiziertem Polyimid Lenzing P84® im Vergleich mit den theoretischen Werten. Dabei werden die Variationen der Hydrochloridform berücksichtigt bei noch zwei bestehenden Wiederholungseinheiten des Polymers.

	gem. Anteil [%]	theor. Anteil ohne HCl [%]	theor. Anteil mit 1 x HCl [%]	theor. Anteil mit 2 x HCl [%]
Kohlenstoff	65,9	70,68	68,76	66,95
Wasserstoff	5,3	6,24	6,15	6,06
Stickstoff	9,3	9,36	9,37	9,13
Sauerstoff	15,6	13,45	13,09	12,74
Chlor	3,7	0	2,64	5,13

Die Abfangreaktion war somit erfolgreich. Das modifizierte und verkappte Polymer kann nun in den nächsten Schritten verwendet werden.

5.2 Eigenschaften der Rakellösungen

Ein wichtiger Aspekt in dieser Arbeit sind die Eigenschaften der Rakellösungen, welche durch verschiedene Charakterisierungen analysiert wurden. Grundlegend ist festzuhalten, dass alle Polymere in den Rakellösungen komplett gelöst, homogen und chemisch stabil sein müssen. Bei einer Polymerkonzentration von größer als 26 Gew.% ist die komplette Löslichkeit des Polymers und somit auch die Homogenität nicht mehr gewährleistet. Aus Gründen der mechanischen Stabilität von Polymerfilmen und Membranen, wie sie in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, ist bei Polymerblendlösungen nur ein zusätzlicher Additivanteil von maximal 10 Gew.% sinnvoll. Deswegen werden in den folgenden Unterkapiteln Ergebnisse mit Gewichtsanteilen von 1%, 3% und 9% präsentiert.

5.2.1. Chemische Stabilität

Es ist bei modifizierten Polymeren mit einem Modifizierungsgrad größer als 70 % notwendig, die verkappte Modifizierung zu nutzen (s. Kapitel 5.1.3), da sonst die chemische Stabilität der Rakellösung nicht mehr vorhanden ist. In Abbildung 39 ist leicht zu erkennen, dass nach viertägiger Lagerung der Rakellösungen eine Trübung der Polymerblendlösung (b) vorhanden ist, welche durch ein Weiterreagieren der Additive

zu erklären ist. Dieser Effekt wird mit dem gleichen jedoch verkappten Additiv nicht mehr beobachtet (c).

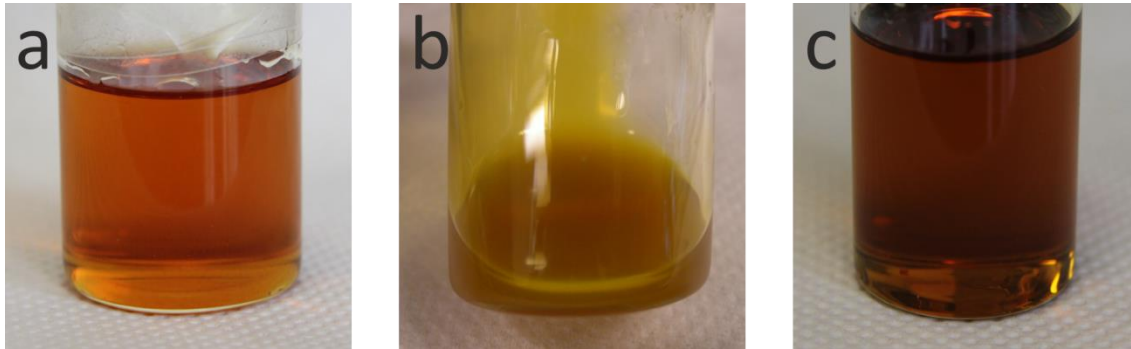


Abbildung 39: Rakellösungen nach 4 Tagen Lagerung aus a = 24 Gew.% Lenzing P84® Lösung in NMP; b = 24 Gew.% Lenzing P84® Lösung in NMP + 4 Gew.% modifiziertes Lenzing P84® mit DIPEDA; c = 24 Gew.% Lenzing P84® Lösung in NMP + 4 Gew.% modifiziertes und verkapptes Lenzing P84® mit DIPEDA.

5.2.2. Viskosität

Die Viskosität einer Rakellösung ist ein weiterer wichtiger Parameter bei der Membranherstellung. Wenn man sich zunächst in Diagramm 1 die Viskosität der reinen Polymerlösungen bestehend aus originalen Lenzing P84® anschaut, ist bei steigendem Polymergehalt wie zu erwarten eine steigende Viskosität zu erkennen. Zusätzlich fällt auf, dass bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel eine geringere Viskosität gemessen wurde als im Vergleich zum Lösungsmittel NMP. Die Zugabe des modifizierten Polyimids als Additiv erhöht die Viskosität ebenfalls. Dabei ist zu beachten, dass bei diesen Polymerlösungen NMP als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Erhöhung der Viskosität hängt zum einen vom Anteil des Additivs ab und zum anderen von dem verwendeten Additiv selbst. Bei steigendem Additivanteil, steigt auch der Polymeranteil und somit auch die Viskosität. Der Unterschied zwischen dem modifizierten Polyimid mit DIPEDA und AEMA liegt in ihren Molaren Massen. So ist das mit AEMA modifizierte Polyimid größer, da wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt, weniger Kettenbrüche bei der Modifizierung auftraten. Damit lässt sich der viel größere Anstieg in der Viskosität erklären. Zu ergänzen ist noch, dass das mit DIPEDA modifizierte und verkappte

Polyimid, welches im Diagramm nicht dargestellt ist, die gleiche Viskosität aufweist wie jenes ohne Verkappung.

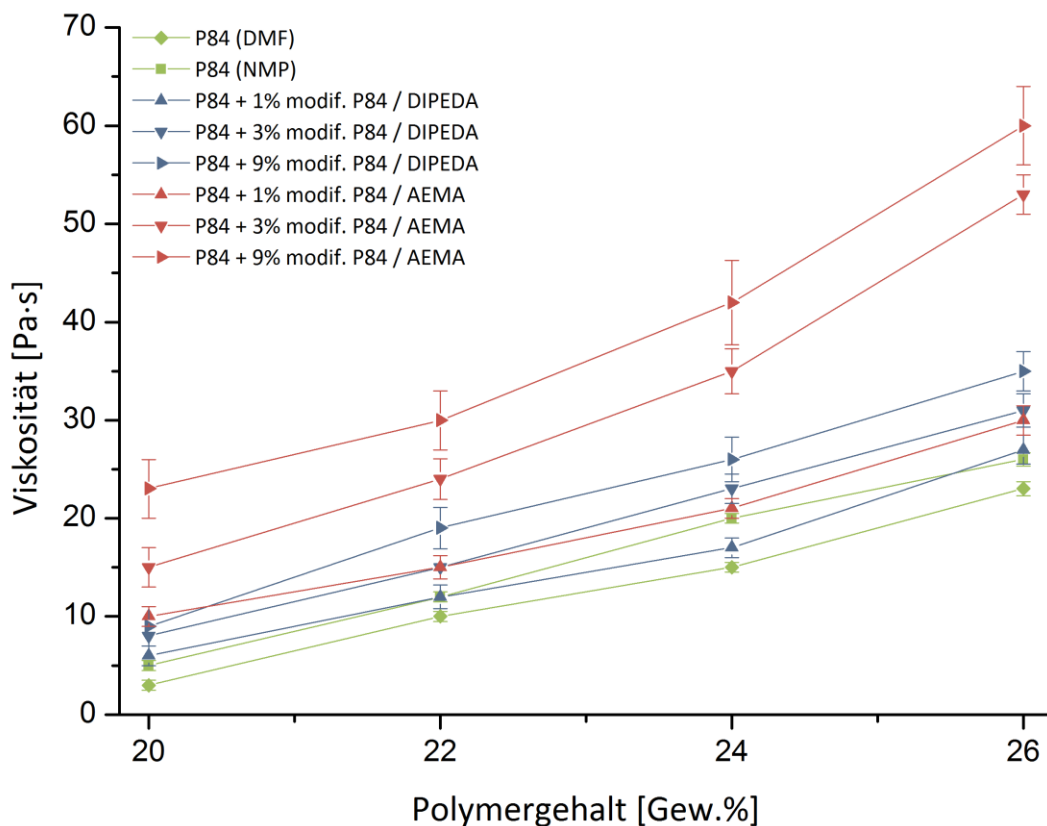


Diagramm 1: Auftragung der Viskositäten [Pa·s] gegen den Polymergehalt der Rakellösungen. Alle Rakellösungen bestehend aus einem Polymerblend sind in NMP gelöst.

Weitere Ergebnisse der Viskositätsmessungen, welche hier nicht als Diagramm gezeigt werden, zeigen, dass die Mischung des Lösungsmittels mit einem variablen Anteil von Nichtlösungsmittel (Dioxan) einen Einfluss hat. Mit steigendem Dioxangehalt steigt auch die Viskosität der Rakellösung.

5.2.3. Reaktivität

Ein weiteres sehr wichtiges Kriterium in dieser Arbeit für die Membranherstellung ist die Reaktivität der Rakellösungen. Diese wurde über die Zeit, in der die Rakellösung unter UV-Bestrahlung den Gelpunkt erreicht, bestimmt. Dies bedeutet die Rakellösung, welche schneller den Gelpunkt erreicht, ist reaktiver, da sie schneller ein stabiles polymeres Netzwerk aufbaut. Dieses polymere Netzwerk kann vom Polyimid Lenzing P84® unter UV-Bestrahlung auch ohne zusätzliche Seitengruppen aufgebaut werden, wie in

Diagramm 2 dargestellt. Das Diagramm 2 zeigt zusätzlich einen allgemeinen Anstieg der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes bei steigender Polymerkonzentration. Dieser Trend ist auch im Diagramm 3 zu beobachten.

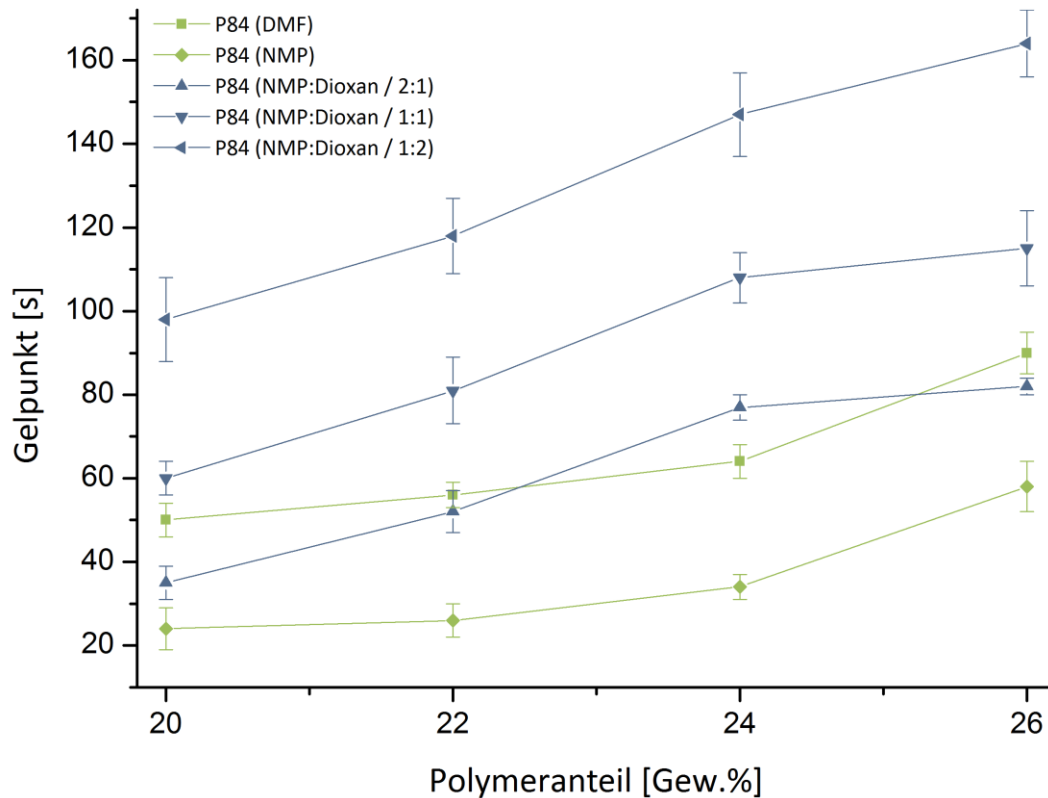


Diagramm 2: Auftragung der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes gegen den Polymeranteil in der jeweiligen Rakellösung (24 Gew.%), welche sich im Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch unterscheiden.

Die unterschiedlichen Rakellösungen in Diagramm 2 veranschaulichen sehr gut den Einfluss des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches auf die Reaktivität der Rakellösung. Mit steigendem Dioxangehalt nimmt die Reaktivität ab. Die höchste Reaktivität in diesem Diagramm weist die Polymerlösung ohne Dioxan, mit NMP als Lösungsmittel auf. Bei der Verwendung von DMF als Lösungsmittel sinkt die Reaktivität im Vergleich zu NMP.

Im Diagramm 3 werden die Reaktivitäten bei Zusatz von Additiven dargestellt. Im Vergleich zur reinen Lenzing P84® Rakellösung gibt es in diesem Diagramm zwei Einteilungen: langsamere oder schnellere Vernetzungsreaktionen. Zu den verlangsamenden Additiven in Bezug auf die Vernetzung des Polymers gehört das mit DIPEDA modifizierte Polyimid. Dieses steht stellvertretend für jene, welche mit DMEDA,

DEAEA, AEPd oder mit AEDAP modifiziert wurden. Je mehr Additiv in die Rakellösung eingebracht wird, desto langsamer wird das polymere Netzwerk aufgebaut. Anders ist dies, wenn das modifizierte Polymer verkappt und bestrahlt wird. Bei geringen Mengen kann teilweise nicht exakt festgelegt werden, ob eine Erhöhung der Reaktivität stattgefunden hat. Bei höheren Anteilen des verkappten Polymers ist jedoch eindeutig zu erkennen, dass das Additiv die Reaktivität der Rakellösung steigert. Ein noch stärkerer Effekt lässt sich mit dem mit AEMA modifizierten Polymer erreichen. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 5 und 20 Sekunden und sind somit deutlich niedriger, besonders im Bereich von 24 - 26 Gew.%igen Lösungen. Im Vergleich ist hier zu beachten, dass dieses Additiv insgesamt mindestens 25 % weniger neue Seitengruppen enthält, welche UV-reaktiv sind und dabei jedoch eine größere Molmasse besitzt. Bei diesem Additiv lässt sich der positive Effekt hin zur schnelleren Vernetzung durch Erhöhung des Additivanteils verstärken (s. Diagramm 3).

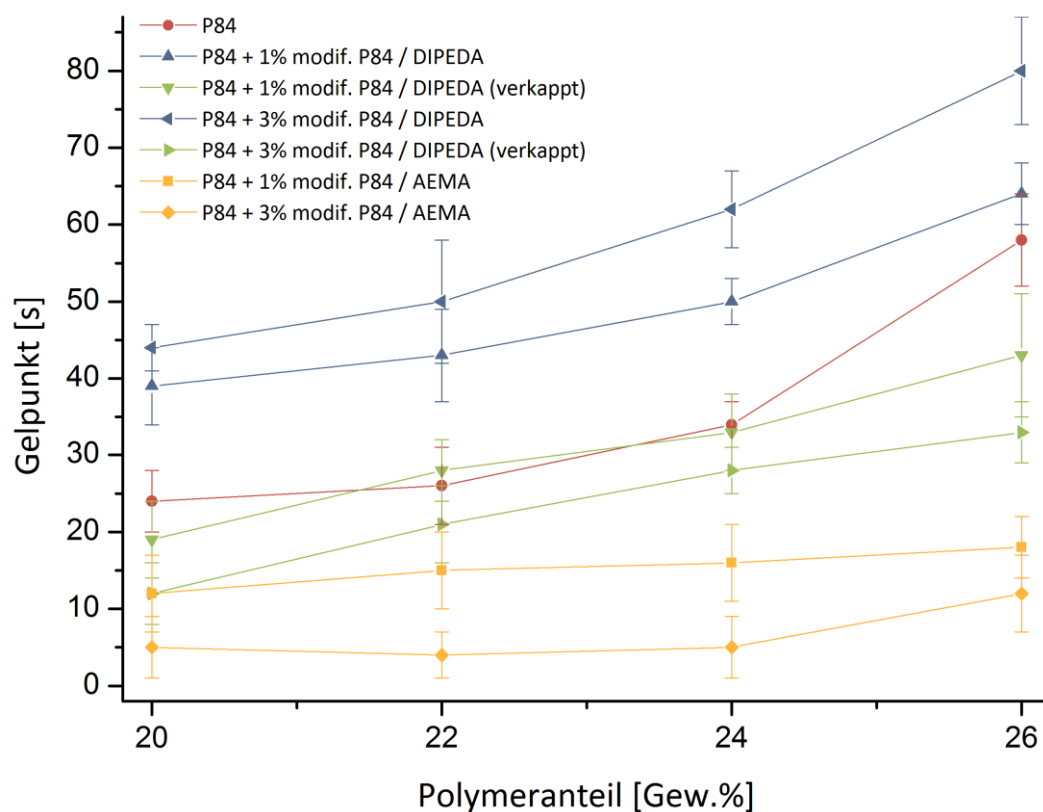


Diagramm 3: Auftragung der Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes gegen den Polymeranteil in der jeweiligen Rakellösung (24 Gew.%), welche sich durch die zugesetzten Additive unterscheiden. Alle Rakellösungen wurden mit NMP als Lösungsmittel hergestellt.

5.3 Dichte Polymerfilme

Die in dieser Arbeit hergestellten dichten Polymerfilme oder -folien dienen als Modellsystem zur Charakterisierung der Effekte in Bezug auf die Bestrahlungsdauer und die Zusammensetzungen der verwendeten Rakellösungen. Besonders für die Dünnschichtkompositmembranen kann die Charakterisierung der Polymerfilme vorab eine Einschätzung zur Aussicht auf Erfolg zulassen.

5.3.1 Mechanische Eigenschaften

Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Polymerfilme wie auch für die Membranen ist ihre mechanische Stabilität. Bei der Verwendung von reinem Polyimid Lenzing P84® sind die Polymerfilme in jeder Form und Dicke stabil. Es ist sogar möglich die Filme mehrmals an derselben Stelle zu knicken. Sie sind so stabil, dass sie durch die Schrumpfschwindung beim Trocknen nicht selbst zerreißen, sondern die Glasplatten zum Platzen bringen. Genau gegenteilige Eigenschaften weisen die Filme des mit DIPEDA modifizierten Polyimids auf. Dabei sind diese Eigenschaften unabhängig davon, ob das modifizierte Polyimid verlappt ist oder nicht. Bei der Trocknung und anschließenden Handhabung reißen diese Polymerfilme in kleine Bruchstücke. Das mit dem AEMA oder mit AEDAP modifizierte Polymer bildet zunächst einen stabilen Film, welcher jedoch unter mechanischer Belastung schnell reißt. Nach einer fünfminütigen Bestrahlung der Rakellösung, erhält man jedoch einen stabilen und mechanisch belastbaren Film. Die Polymerblends sind bei einem Additivanteil von bis zu 50 Gew.% stabil, jedoch nicht sehr stark mechanisch belastbar wie es zum Beispiel beim Knicken der Fall wäre. Auch hier ist eine Zunahme der mechanischen Stabilität nach fünfminütiger UV-Bestrahlung festzustellen. Beim reinen Lenzing P84® ist keine mechanische Stabilitätsveränderung nach der UV-Bestrahlung zu bemerken.

5.3.2 Quellung

Die Quellung eines Polymers in einem Lösungsmittel ist für das Verhalten in der Membran sehr entscheidend. Bei starker Quellung in der selektiven Schicht kommt es bei organophilen Nanofiltrationsmembranen (oNF) zur Erniedrigung des Rückhaltes, jedoch auch zur Erhöhung des Flusses. Soweit zur Wichtigkeit dieser Ergebnisse.

Die verschieden hergestellten Polymerfilme wurden in den folgenden vier Lösungsmitteln in Bezug auf ihre Quellung untersucht: Toluol, Isopropanol, Hexan und DMF. In Letzterem lösten sich, wie zu erwarten, die meisten Filme, welche keine ausreichende Vernetzung aufwiesen, auf. Die folgenden vier Diagramme vergleichen die Quellung der Polymerfilme im jeweiligen Lösungsmittel. Vergleicht man vorab die allgemeinen Quellungsgradbereiche der Polymerfilme in den verschiedenen Lösungsmitteln, so ergibt sich eine klare Tendenz unter den Lösungsmitteln. DMF zeigt wie zu erwarten die stärksten Quellungen in einem Bereich von 50 % - 370 % (s. Diagramm 8) gefolgt von Toluol mit einem allgemeinen Quellungsgradbereich von 0 % - 100 % (s. Diagramm 5). Die Quellungen in Isopropanol sind in einem Bereich von 0 % - 60 % (s. Diagramm 6) anzusiedeln. Das schlechteste Quellungsmittel in dieser Arbeit ist Hexan mit dem höchsten Quellungsgrad von 6 % (s. Diagramm 7). Somit ergibt sich die Rangfolge: DMF > Toluol > Isopropanol > Hexan.

Um eine bessere Einschätzung der Quellungsgrade zu gewährleisten werden zunächst die Massenverluste dargestellt und beschrieben (s. Diagramm 4). Allgemein gesehen ist der gemessene Massenverlust am größten in Toluol gefolgt von Isopropanol und Hexan. Diese Ergebnisse sind analog zu den Quellungen zu beobachten. Beim reinen Lenzing P84® bewirkt eine fünfminütige UV-Bestrahlung, dass der Massenverlust ansteigt im Vergleich zur nicht bestrahlten Probe. Nach 30 Minuten Bestrahlungszeit ist dies nicht der Fall, sondern es ist ein geringerer Massenverlust zu erkennen. Bei den Polymerblends besitzen die unbestrahlten Proben den größten Massenverlust. Je länger die Proben bestrahlt wurden, desto geringer wurde der Massenverlust. Dabei ist festzustellen, dass das mit AEMA modifizierte Polyimid als Additiv den stärksten Effekt aufweist. Nach 30 Minuten Bestrahlungszeit ist kein Massenverlust mehr festzustellen. Die hier beschriebenen Massenverluste konnten während der Quellungsmessung anhand der Verfärbung des Lösungsmittels schon qualitativ erkannt werden.

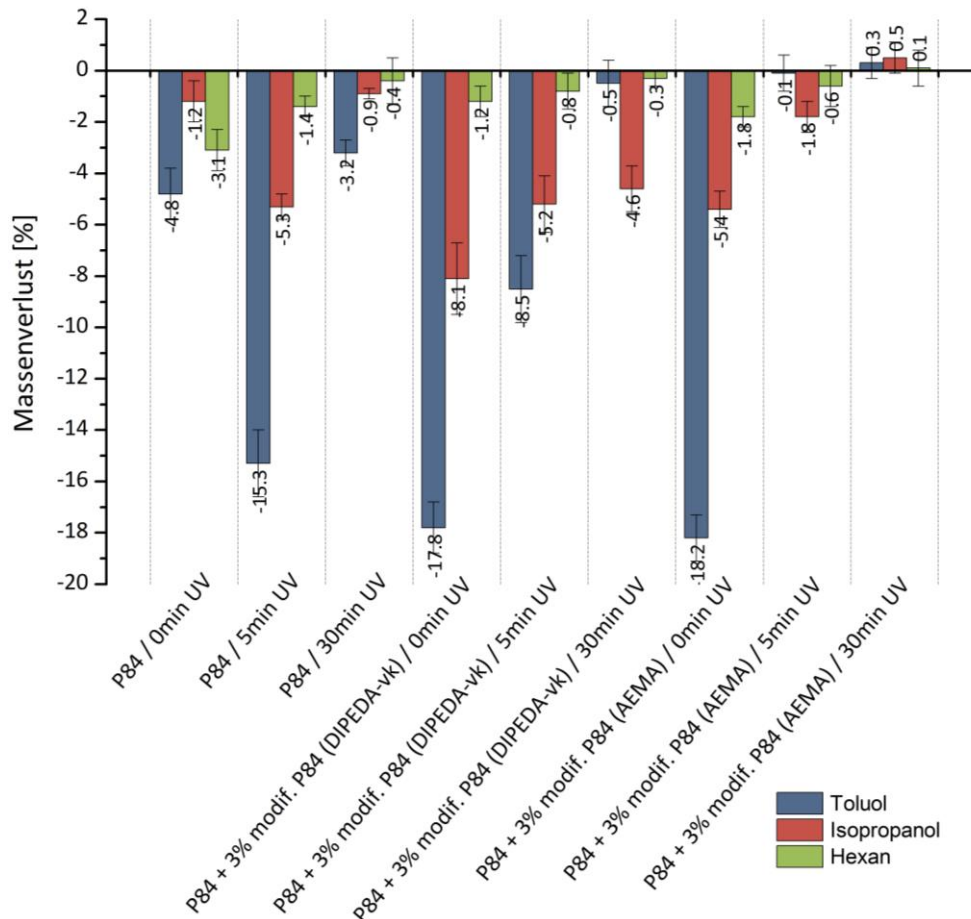


Diagramm 4: Darstellung des relativen Massenverlustes nach Beendigung der Quellungsmessungen verschiedener Polymerfilme in den Lösungsmitteln Toluol, Isopropanol und Hexan.

Betrachtet man nun die Polymerfilme in Toluol (s. Diagramm 5) so stellt man fest, dass das unbestrahlte Polyimid ohne Additiv die höchsten Quellungen aufweist und dabei einen kleineren Massenverlust gegenüber den anderen unbestrahlten Proben besitzt. Die bestrahlten Proben besitzen eine reduzierte Quellung, welche beim Polymerfilm mit fünf Minuten UV-Bestrahlung von einem nach vier Tagen eintretenden Massenverlust überlagert wird. Ein ähnlicher Massenverlust ist bei den unbestrahlten Filmen mit Additiven nach schon drei Tagen zu beobachten. Bis zum dritten Tag steigt die Quellungskurve stark an und senkt sich dann bei beiden Proben wieder unter 6 %. Der Massenverlust war schon während der Messung durch eine gelbliche Färbung des Lösungsmittels zu bemerken. Anders verhielten sich die fünf Minuten bestrahlten Polymerfilme mit Additiven. Sie besitzen eine stark gehemmte Quellung gegenüber den anderen Filmen, ohne ein Anzeichen des Massenverlustes. Die analogen Filme mit einer dreißigminütigen Bestrahlung zeigen jedoch eine nicht vorhersehbare starke Quellung,

welche zwischen der Quellung des unbestrahlten Polyimids und der des fünf Minuten bestrahlten Polymerblends anzusiedeln ist.

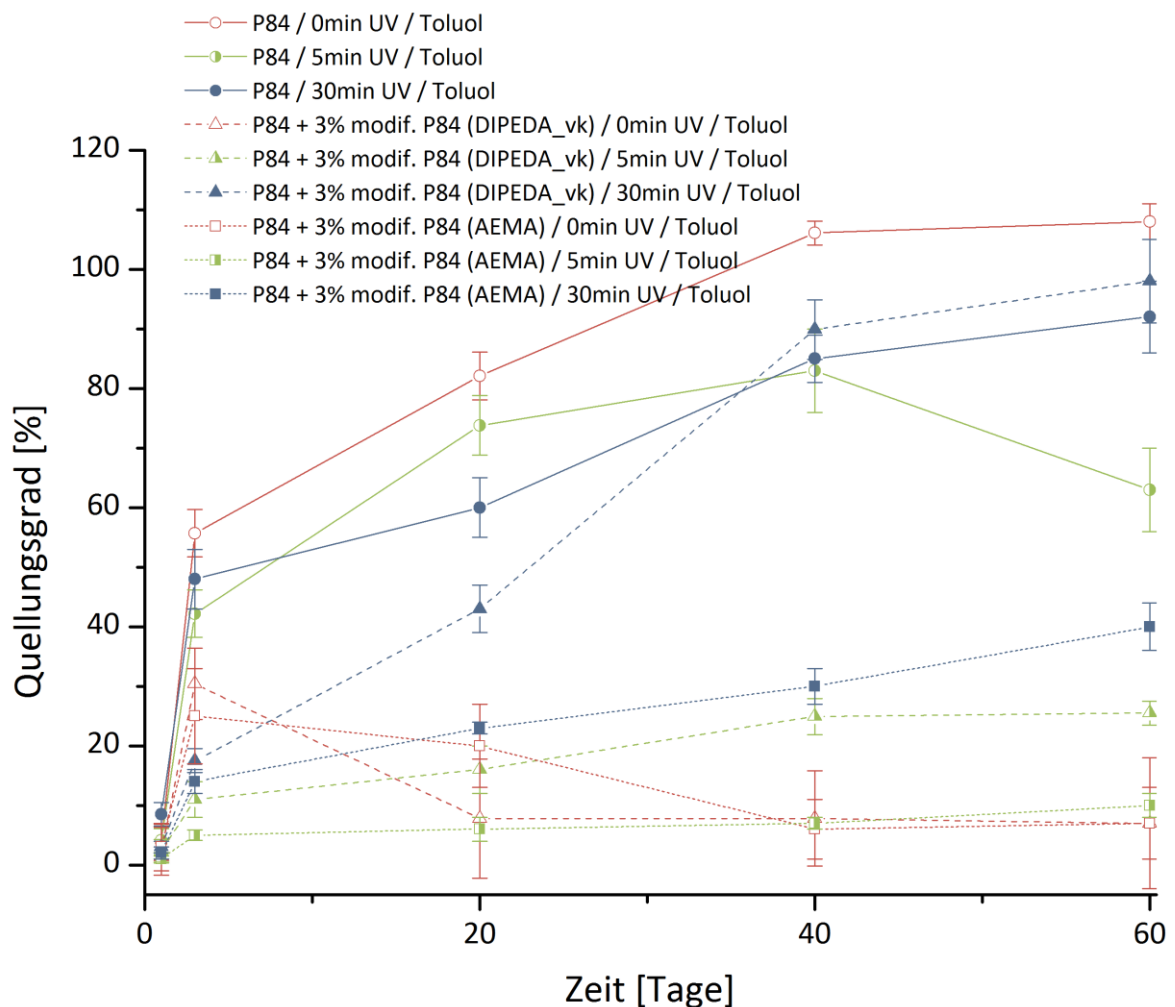


Diagramm 5: Auftragung der Quellungsgrade von verschiedenen Polymerfilmen (s. Legende) in Toluol gegen die Zeit. (ohne Korrektur der Massenverluste)

Durch die allgemein etwas schwächere Quellung und das schwächere Lösungsverhalten sind die Quellungstendenzen in Isopropanol gegenüber denen in Toluol klarer zu erkennen (s. Diagramm 6). Bei den Polymerfilmen basierend auf reinem unmodifizierten Lenzing P84® ist mit steigender Bestrahlungszeit eine Hemmung der Quellung zu beobachten. Die Filme aus unbestrahlten Polymerblends zeigen erneut, wie schon in Toluol, einen Massenverlust. Bis zum dritten Tag steigt der Quellungsgrad, doch nimmt danach wieder ab, begleitet von einer Gelbfärbung des Lösungsmittels. Auch die fünf und dreißig Minuten bestrahlten Polymerblendfilme verhalten sich ähnlich wie in Toluol. Die fünfminütige Bestrahlung erzeugt eine stärkere Quellungshemmung als die dreißigminütige.

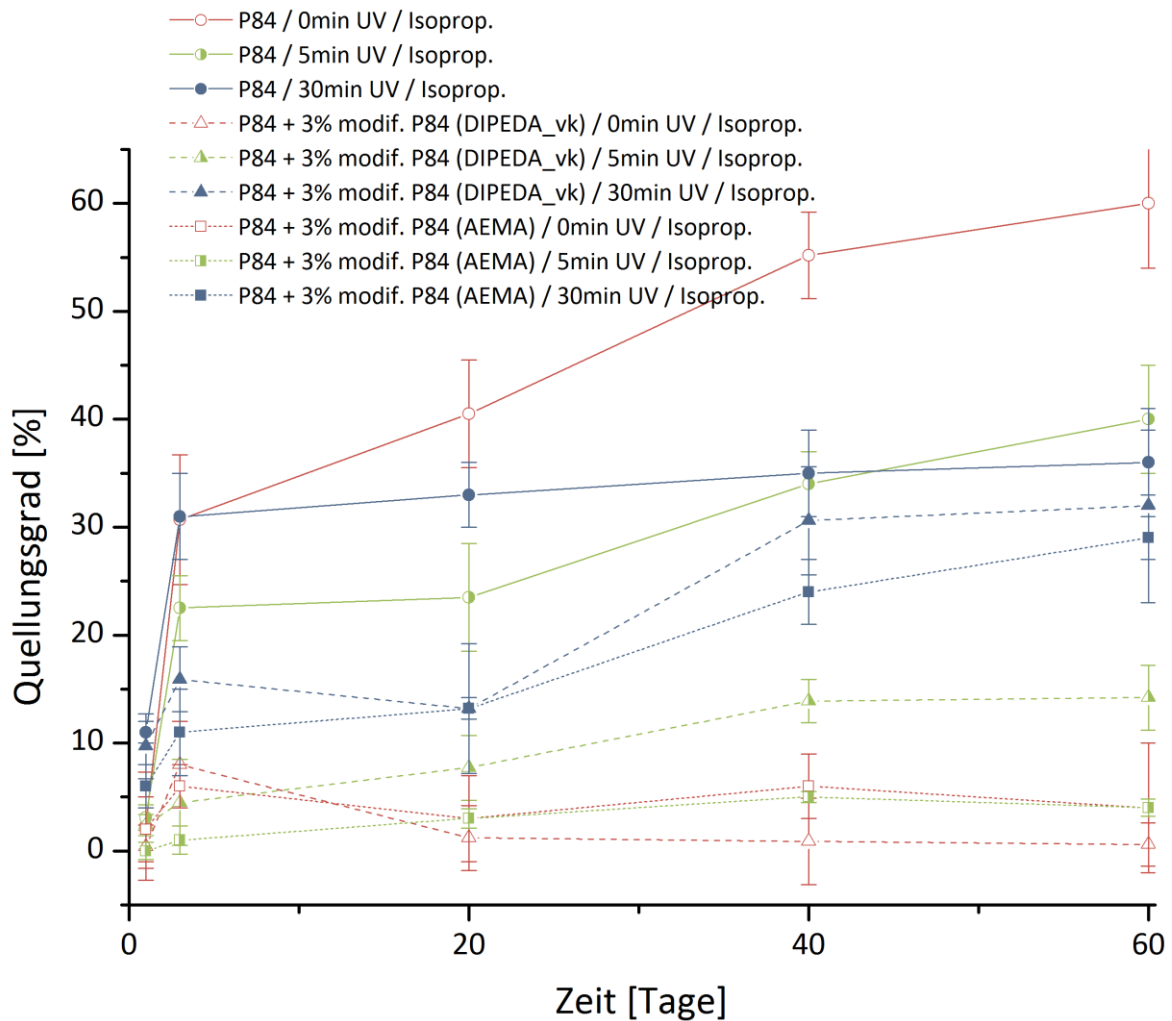


Diagramm 6: Auftragung der Quellungsgrade von verschiedenen Polymerfilmen (s. Legende) in Isopropanol gegen die Zeit. (ohne Korrektur der Massenverluste)

Die Tendenzen der Quellungsmessungen in Toluol und Isopropanol werden mit den Messungen in Hexan allgemein bestätigt (s. Diagramm 7). Jedoch ist in manchen Fällen auf Grund der sowieso schon sehr geringen Quellung der Filme in Hexan ein großer Fehler zu berücksichtigen. Zudem ist auch der hohe Dampfdruck des Hexans als Fehlerquelle zu beachten. Diesbezüglich besonders kritisch sind die Werte der nicht bestrahlten Polymerblendfilme und des dreißig Minuten bestrahlten Films, welcher als Additiv das mit AEMA modifizierte Polyimid besitzt. Aus diesem Grunde finden diese fehlerbehafteten Werte keine weitere Erwähnung. Anders ist es bei den reinen Polyimidfilmen. Dort ist klar zu erkennen, dass auch in Hexan die Bestrahlung einen hemmenden Effekt auf die Quellung besitzt. Eine noch stärkere Hemmung der Quellung ist bei den fünfminütig bestrahlten Polymerblends zu beobachten.

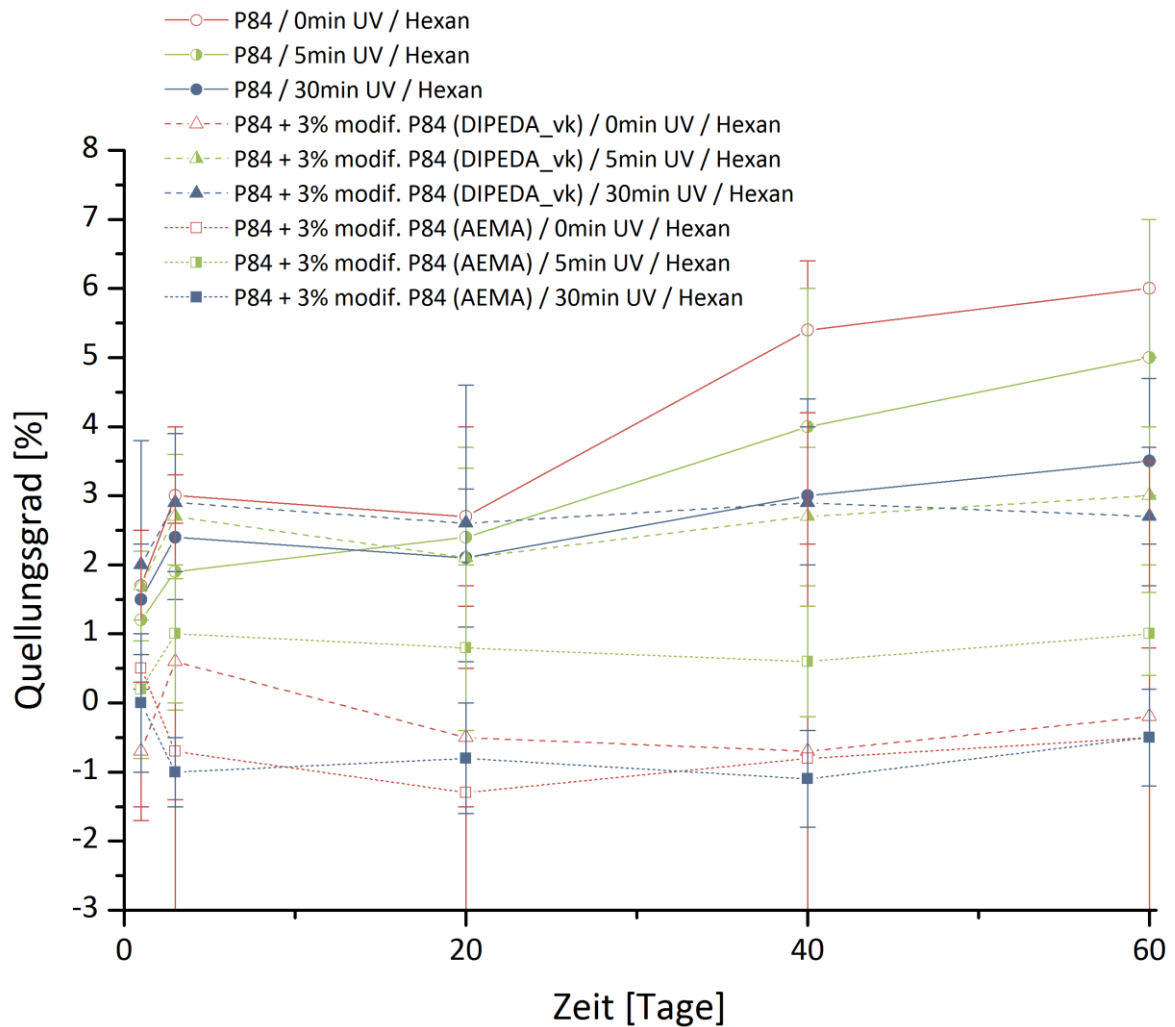


Diagramm 7: Auftragung der Quellungsgrade von verschiedenen Polymerfilmen (s. Legende) in Hexan gegen die Zeit. (ohne Korrektur der Massenverluste)

Besondere Aufmerksamkeit gehört den Quellungen der Polymerblendfilme mit unterschiedlichen Additiven. In allen bisher gezeigten Quellungsverläufen (s. Diagramm 5, 6 und 7) ist ein klarer Trend zu erkennen. Das als Additiv verwendete mit AEMA modifizierte Polyimid weist unter UV-Bestrahlung immer eine geringere Quellung auf als vergleichbare Proben mit DIPEDA modifiziertem Polyimid. Dies ist besonders deutlich im Diagramm 8 zu erkennen.

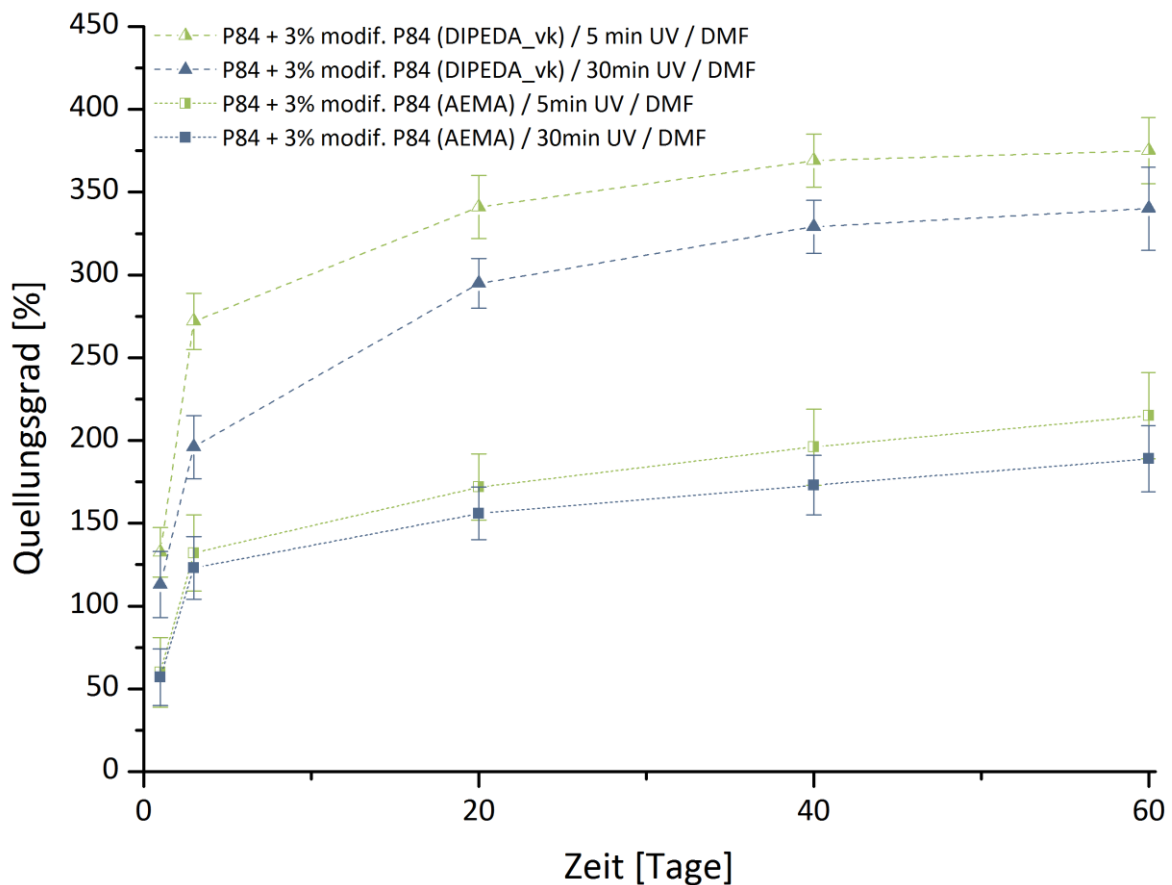


Diagramm 8: Auftragung der Quellungsgrade von verschiedenen Polymerfilmen (s. Legende) in DMF gegen die Zeit. (ohne Korrektur der Massenverluste)

In Diagramm 8 weisen alle Filme eine sehr große Quellung in DMF auf. Dabei ist festzuhalten, dass gleiche Filme mit einer längerer Bestrahlungszeit, wenn sie in DMF stabil sind, in DMF immer eine geringere Quellung aufweisen. Wie oben schon erwähnt, ist besonders in DMF der unterschiedliche Quellungseffekt zwischen den beiden Additiven unter UV-Bestrahlung zu beobachten. Das mit AEMA modifizierte Polyimid baut somit am schnellsten und am besten ein polymeres Netzwerk auf, welches die Quellung unterdrückt. Diese Ergebnisse gehen konform zu den Rheologiedaten (s. Kapitel 5.2.3).

Des Weiteren können in Diagramm 9 analoge Effekte beim Massenverlust erkannt werden. Dort sinkt der Massenverlust mit steigender UV-Bestrahlung bei beiden Polymerblends. Zusätzlich ist das Polymerblend mit AEMA modifiziertem Polyimid als Additiv stabiler in Sicht auf den Massenverlust. Bei einer 30-minütigen Bestrahlung ist sogar kein Massenverlust mehr zu messen. Dies gilt jedoch nur nach einer UV-

Bestrahlung. Ohne Bestrahlung sind die Polymerfilme komplett in DMF löslich. Dies gilt auch für das Polymerblend aus mit DIPEDA modifiziertem Polyimid.

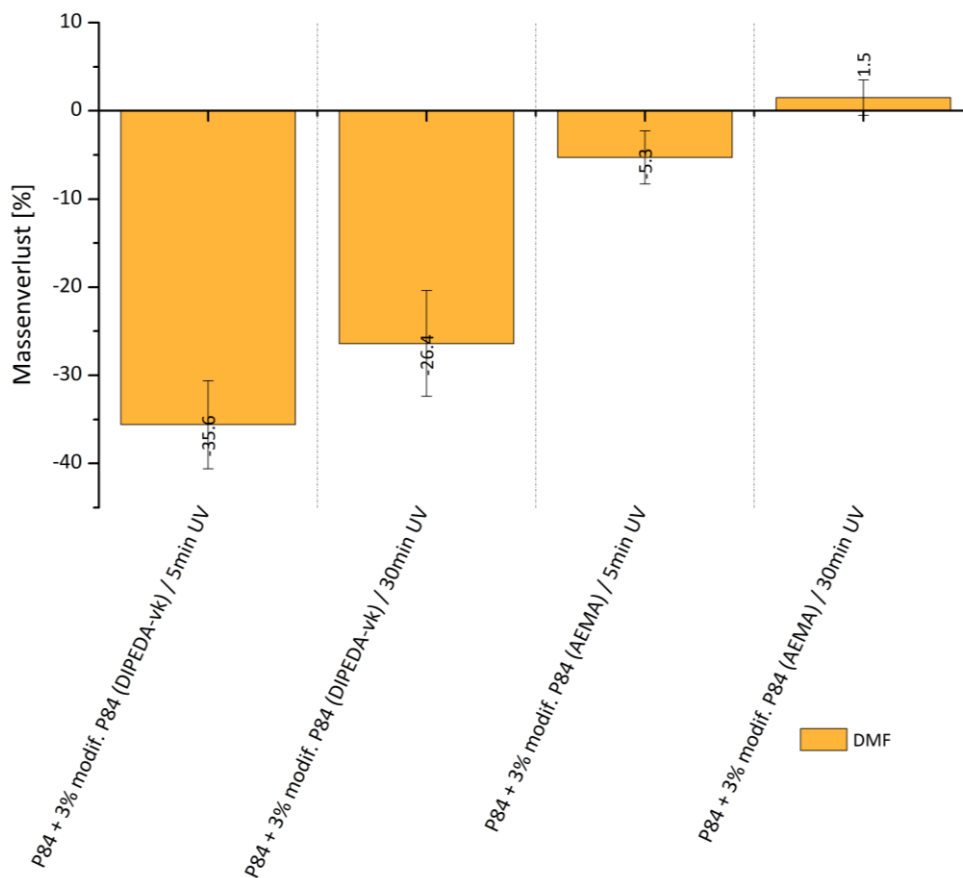


Diagramm 9: Darstellung des relativen Massenverlustes nach Beendigung der Quellungsmessungen verschiedener Polymerfilme in dem Lösungsmittel DMF.

Die der Übersicht halber hier nicht gezeigten Quellungsmessungen zu den Polymerblends bestehend aus reinem Lenzing P84® und mit AEDAP modifiziertem Polyimid, fügen sich mit ihren Quellungen kurz unterhalb der DIPEDA-Proben ein. Sie sind nicht so quellungsstabil wie die AEMA-Proben, sie sind jedoch stabiler gegen Massenverluste als die DIPEDA-Proben. Diese Effekte lassen sich über die ähnliche UV-reaktive Gruppe wie beim DIPEDA (vgl. Kapitel 4.1.1) und über die größere Molare Masse ähnlich wie beim AEMA erklären (vgl. Kapitel 5.1.2).

5.4 Asymmetrische Membranen

In dieser Arbeit wurden sehr viele asymmetrische Membranen hergestellt und vermessen. Jedoch eigneten sich die meisten nicht zur Nanofiltration oder konnten nicht

reproduziert werden. In den kommenden Unterkapiteln werden nur die Ergebnisse von Membranen gezeigt, welche relativ gut reproduziert werden können (vgl. Kapitel 6.6), als Referenzmembran dienen und eine praktisch nutzbare Trennleistung aufweisen.

5.4.1 Mechanische Stabilität

Wie schon öfter in dieser Arbeit erwähnt, ist die mechanische Stabilität einer Membran ein erstes Ausschlusskriterium für ihre Anwendbarkeit. Membranen, welche bei geringfügiger mechanischer Belastung Defekte aufweisen, sind besonders für die oNF nicht von Nutzen (vgl. Kapitel 2.4.3).

Die Membranen, welche in dieser Arbeit aus reinem und originalem Lenzing P84® bestehen, sind immer mechanisch stabil. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob sie mit NMP oder DMF als Lösungsmittel oder auch mit Dioxan als Zusatzmittel hergestellt wurden. Allerdings hat die Art ihrer Nachbehandlung großen Einfluss auf die Eigenschaften. Zum Teil wird in der Literatur von kurzen Sinterprozessen berichtet, um die selektive Schicht zu verdichten.^[66, 67] Eine solche Nachbehandlung ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da eine zu starke Austrocknung der Polyimidmembran zu Defekten führt. Dies ist der Versprödung beim Trocknungsprozess geschuldet, wie es in dieser Arbeit bei den ersten Vorversuchen festzustellen war. Somit müssen die hergestellten Membranen mit einer Imprägnierung vor dem Austrocknen geschützt werden.

Bei den Membranen hergestellt aus Polymerbends ist die mechanische Stabilität nicht immer gegeben. Wird ein mit DIPEDA modifiziertes Polyimid als Additiv verwendet, ist ein Anteil von ca. 6 Gew.% schon ausreichend, um die Stabilität so zu reduzieren, dass die Membranen nicht mehr ohne Defekte geknickt oder auch nur gebogen werden können. Wenn ein Anteil von 10 Gew.% erreicht wird, werden die Membranen spröde und zerbrechen. Anders ist dies bei der Verwendung des mit AEMA modifizierten Polyimids. Da bei diesem Additiv die Molare Masse größer ist und damit auch die Kettenlängen, ist der Effekt der Destabilisierung nicht so stark wie im vorherigen Beispiel beschrieben. Deswegen ist hier ein Anteil von 10 Gew.% akzeptabel. Auch die

Membranen hergestellt aus den Polymerblends, müssen mit Glycerin imprägniert werden.

5.4.2 Permeabilität

Effekte der Polymeranteile in einer Rakellösung unter UV-Bestrahlung

Damit alle Membranergebnisse in Relation zu einander ausgewertet und interpretiert werden konnten, wurde zunächst ein Vorversuch als Referenz durchgeführt. Dabei sollte der Einfluss der UV-Bestrahlung vor der Membranfällung auf die Membran aus reinem Polyimid festgestellt werden. Im besten Fall sollte die UV-Bestrahlung keinen Effekt auf die Herstellung der Membran aus reinem Polyimid haben, so dass der Effekt der später folgenden Vernetzung durch die Additive deutlich zu erkennen ist. Die Bestrahlungszeit betrug 1 Minute und fand vor der Fällung statt (s. Diagramm 10).

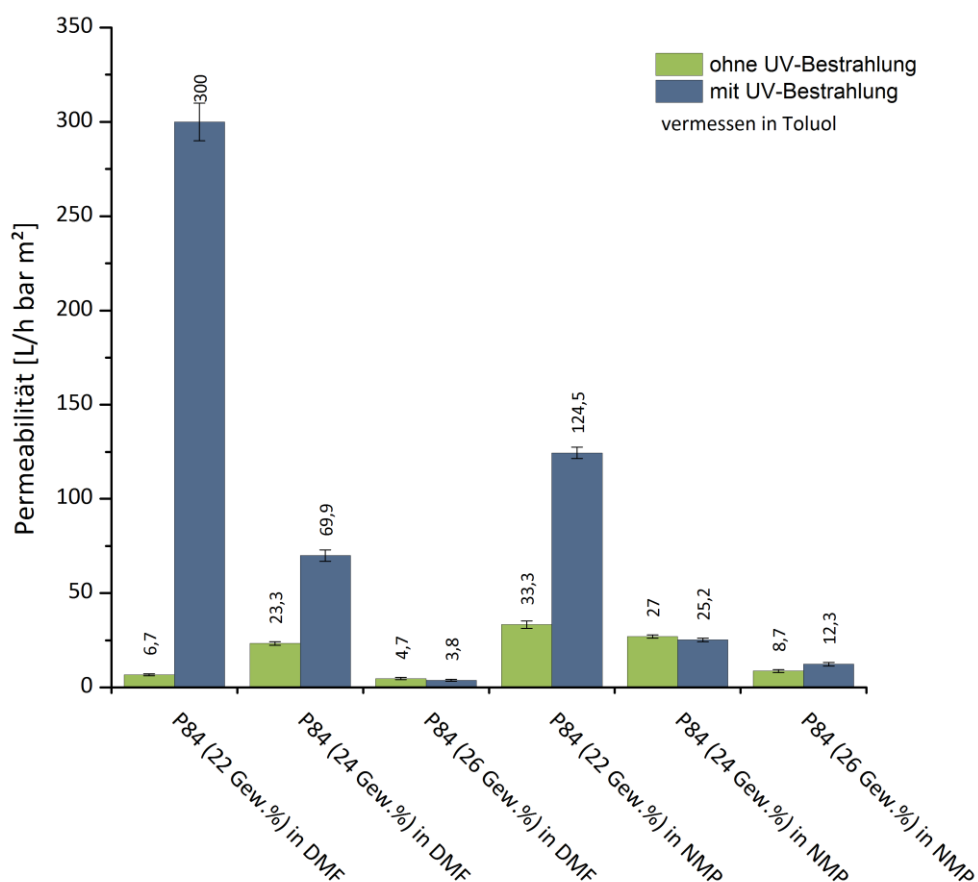


Diagramm 10: Auftragung der Permeabilität gegen Rakellösungen mit variablem Polymergehalt und verschiedenen Lösungsmitteln unter Einfluss einer vorherigen UV-Bestrahlung (1 min).

Der Versuch zeigt, dass die UV-Bestrahlung einen großen Einfluss auf die Membranpermeabilität hat. Der größte Einfluss ist bei einer Rakellösung von 22 Gew.% Polyimid in DMF zu erkennen. Dort steigt die Permeabilität durch die UV-Bestrahlung drastisch auf 300 L/h bar m² an. Aber auch bei der analogen Membran mit 24 Gew.% Polyimid ist ein sehr starker Anstieg der Permeabilität zu verzeichnen. Nur bei einem Polymeranteil von 26 Gew.% in DMF kann so gut wie kein Einfluss der UV-Bestrahlung festgestellt werden. Dies gilt auch für die Membranen aus 26 Gew.% und 24 Gew.% Polyimid in NMP. Die Membran aus 22 Gew.% Polyimid in NMP hingegen weist bei einer vorherigen UV-Bestrahlung wieder eine Erhöhung der Permeabilität auf. Da die 26 Gew.% Polyimidrakellösungen sehr schwer zu händeln sind und die Homogenität nicht immer gegeben ist, besteht die Rakellösung der Wahl aus 24 Gew.% Polyimid mit NMP als Lösungsmittel.

Membranen mit Dioxananteil in der Rakellösung

Membranen, hergestellt mit einer Lösungsmittelmischung aus DMF und Dioxan oder NMP und Dioxan, sind in der Literatur schon bekannt und untersucht worden.^[31, 68] Jedoch wurden diese noch nie unter UV-Bestrahlungsbedingungen und mit modifiziertem Polyimid als Additiv getestet. Zunächst sollen die Ergebnisse der unbestrahlten Membranen dargestellt werden gefolgt von den Membranen, welche nach der Fällung für 5 Minuten bestrahlt wurden. Zum Schluss sollen die Ergebnisse der vor der Fällung bestrahlten Membranen mit Dioxananteil gezeigt werden.

Zunächst einmal ist festzuhalten, dass bei unbestrahlten Membranen hergestellt durch einen Fällungsprozess, der Zusatz des Additivs keinen Einfluss auf die Membraneigenschaft hat (s. Diagramm 11). Dies ändert sich auch nicht bei einer Zugabe von Dioxan in die Rakellösung. Das Dioxan an sich verändert die Membran jedoch grundlegend. Bei steigendem Dioxangehalt sinkt die Permeabilität drastisch. Ab einem Dioxangehalt von 50 % kann man von einer Permeabilität sprechen, welche im Bereich einer oNF-Membran liegt. Zusätzlich sind die Membranen, wie es die Versuchserfahrung zeigt, einfacher zu reproduzieren und die Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit von Defekten in den Membranen wird stark reduziert. Mit steigendem Dioxangehalt sinkt jedoch auch die Differenz der Permeabilitäten in den verschiedenen vermessenen

Lösungsmitteln. Prozentual betrachtet ergibt sich kein nennenswerter Effekt. Bei einer Membran, hergestellt ohne Dioxan sind die Differenzen zwischen den Lösungsmittelflüssen, ausgehend vom höchsten Fluss, um ca. 40 % und um ca. 96 % größer. Dabei ergibt sich die Reihenfolge: Hexan mit dem größten Fluss gefolgt von Toluol und Isopropanol. Bei den vergleichbaren Membranen mit 2/3 Dioxananteil liegen die prozentualen Erniedrigungen bei ca. 50 % und ca. 80 %. Klar zu erkennen ist jedoch die Tendenz der Lösungsmittel. Die oben schon erwähnte Reihenfolge Hexan, Toluol, Isopropanol wird von allen Proben in Diagramm 11 erfüllt.

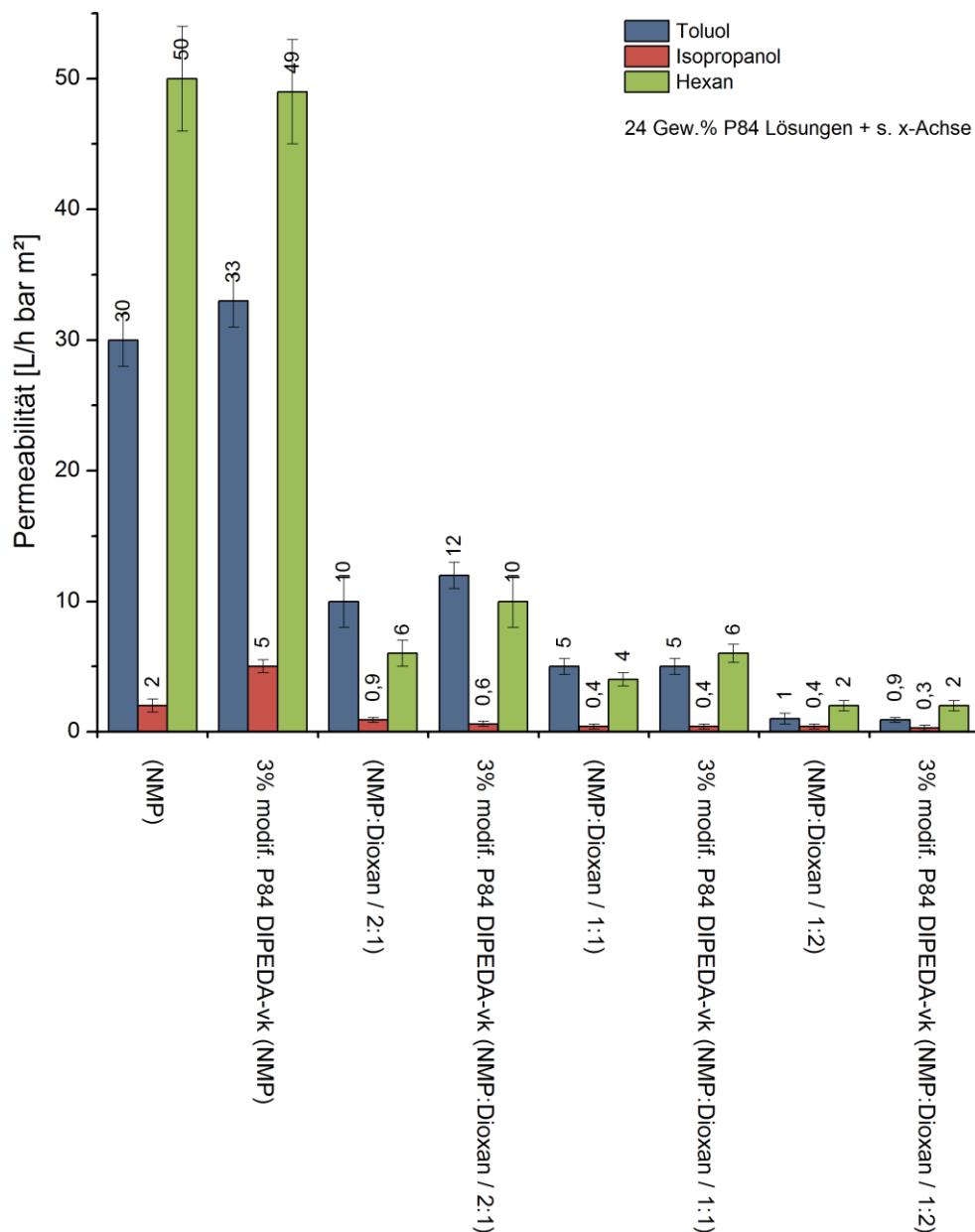


Diagramm 11: Vergleich der Permeabilität verschieden hergestellter Membranen mit und ohne Dioxan in der Rakellösung sowie ohne UV-Bestrahlung unter der Verwendung von Toluol, Isopropanol und Hexan als zu vermessende Lösungsmittel.

Die aus den Werten von Diagramm 11 beschriebenen Tendenzen erkennt man im Allgemeinen auch in Diagramm 12. Mit steigendem Dioxangehalt sinkt die Permeabilität, doch die Reihenfolge der zu vermessenden Lösungsmittel in Bezug auf ihre Permeabilität bleibt gleich (Hexan, Toluol, Isopropanol). Jedoch gibt es auch Unterschiede. Betrachtet man die Permeabilität zwischen Proben mit Additiven und ohne Additive, so fällt auf, dass die Permeabilität bei den Membranen mit modifiziertem Polyimid sinkt.

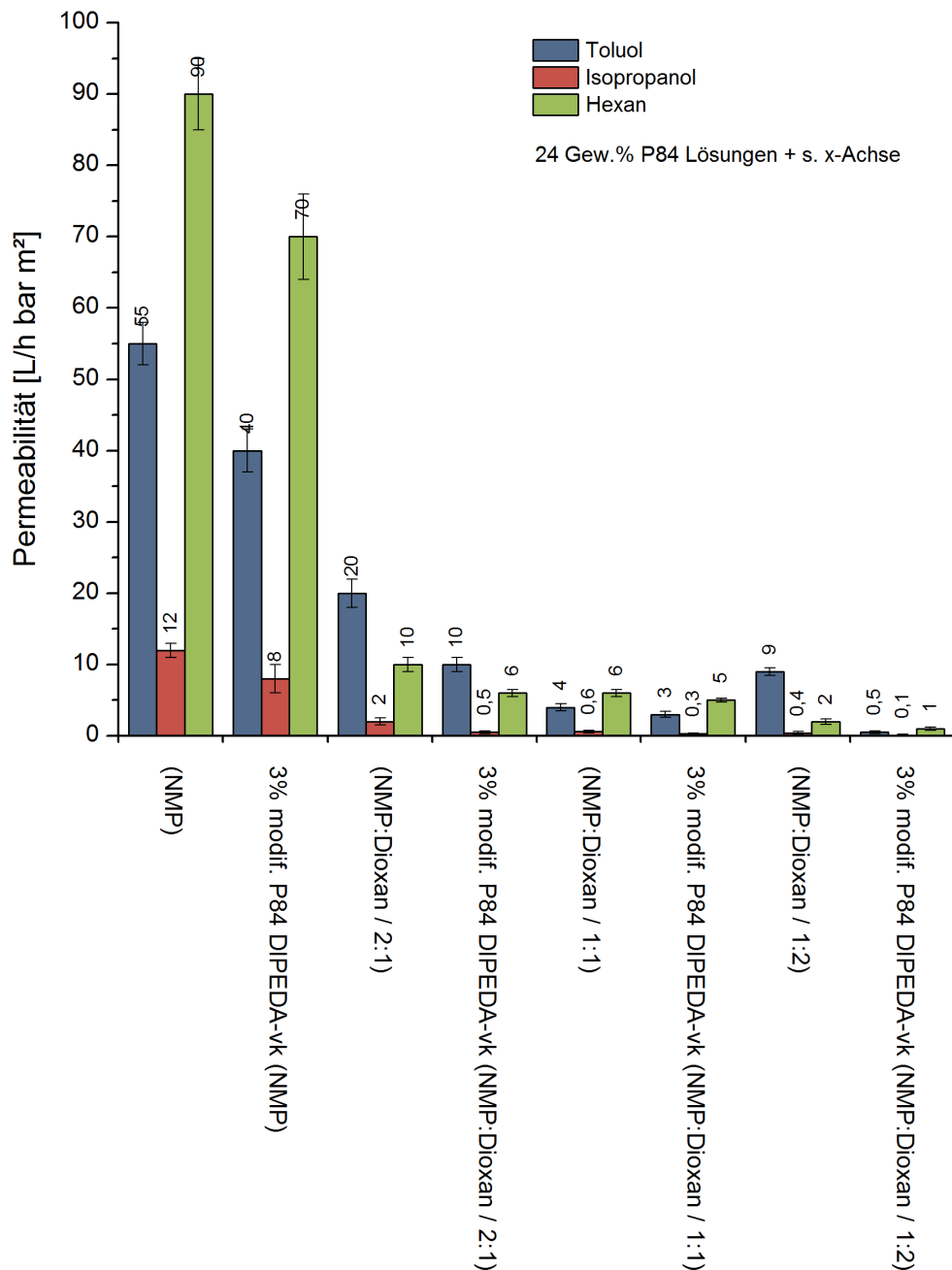


Diagramm 12: Vergleich der Permeabilität verschiedener hergestellter Membranen mit und ohne Dioxan in der Rakellösung sowie mit fünfminütiger UV-Bestrahlung nach der Membranfällung unter der Verwendung von Toluol, Isopropanol und Hexan als zu vermessende Lösungsmittel.

Durch Erweiterung des Datenvergleichs mit den unbestrahlten Membranen (s. Diagramm 11) fällt noch ein weiterer großer Effekt auf. Zunächst hat die UV-Bestrahlung bei Membranen, hergestellt ohne Dioxan einen permeabilitätssteigernden Effekt. Sobald ein Anteil von Dioxan in der Rakellösung enthalten ist, ist der Effekt nicht mehr zu erkennen oder sogar umgekehrt und wird durch den Zusatz des Additivs noch verstärkt. Bei einem Anteil von 1/3 Dioxan wird der permeabilitätserhöhende Effekt noch beobachtet, jedoch durch Zugabe des Additivs wieder aufgehoben. Ab einem Dioxananteil von 50 % hat die UV-Bestrahlung kaum noch einen Einfluss auf die Permeabilität. Tendenziell wird gegenüber den unbestrahlten Membranen ein geringerer Fluss gemessen, welcher sich durch den Zusatz des modifizierten Polyimids zum Teil verstärken lässt. Dies kann besonders bei einem Dioxangehalt von 2/3 beobachtet werden (s. Diagramm 12).

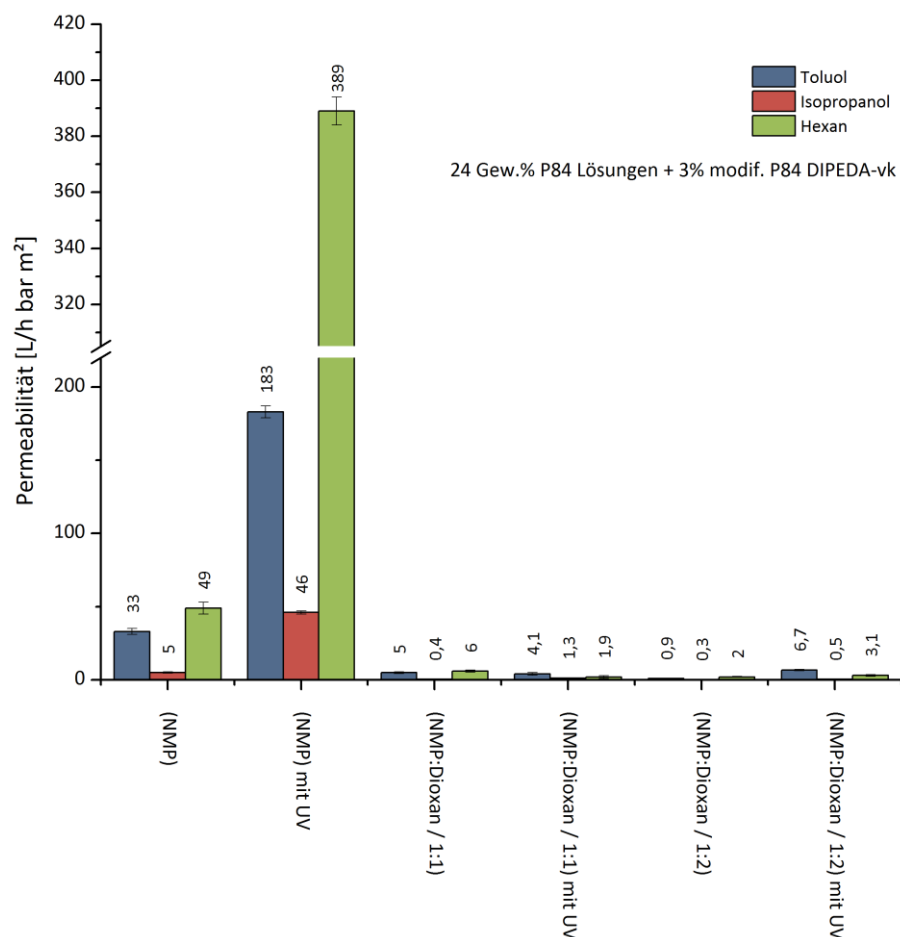


Diagramm 13: Vergleich der Permeabilität verschieden hergestellter Membranen mit und ohne Dioxan in der Rakellösung sowie mit einminütiger UV-Bestrahlung vor der Membranfällung unter der Verwendung von Toluol, Isopropanol und Hexan als zu vermessende Lösungsmittel.

Im Diagramm 13 sind die Ergebnisse der Permeabilitäten von Membranen mit Dioxan und Additivanteilen bezüglich ihrer Bestrahlung vor der Fällung abgebildet. Die UV-Bestrahlung vor der Fällung bewirkt bei Membranen ohne Dioxananteil einen sehr starken Anstieg der Permeabilität in Bezug auf die unbestrahlten sowie nachher bestrahlten vergleichbaren Membranen. Die Proben mit einem Anteil von Dioxan in der Rakellösung zeigen wieder, dass der permeabilitätssteigernde Effekt ausgeglichen wird. Die Werte ähneln sehr den Permeabilitäten der unbestrahlten Membranen (s. Diagramm 11). Die Reihenfolge der vermessenen Lösungsmittel ist tendenziell gleich geblieben.

Membranen ohne Dioxananteil in der Rakellösung

Da Dioxan ein weiteres Abfallprodukt bei der Membranherstellung in der Industrie ist und einige Risiken birgt, soll die Notwendigkeit des Dioxananteils über eine Photovernetzung beseitigt werden. Dies ist eine große Herausforderung und kann nur über eine UV-Bestrahlung vor der Fällung gelingen, da dort die Effektivität der Bestrahlung am höchsten ist. Durch empirische Herangehensweise und viele Fehlversuche stellte sich heraus, dass eine Bestrahlung von 20 Sekunden (vgl. Kapitel 5.4.4) und eine Luftfeuchtigkeit unter 14 % die besten Voraussetzungen ergeben, um brauchbare Membranen zu erhalten. Die folgenden Membranen wurden unter diesen Bedingungen hergestellt und reproduziert.

In Diagramm 14 ist sehr gut zu erkennen, dass die UV-Bestrahlung, wie man schon bei den Membranen mit Dioxan erkennen konnte, einen großen Einfluss auf die Permeabilität hat. Membranen ohne Dioxan und ohne UV-Bestrahlung weisen relativ hohe Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf. Dies gilt für alle nicht bestrahlten Membranen. Der Permeabilitätsunterschied dieser Membranen ist jedoch in Diagramm 14 nur schwer zu vergleichen, da sie aus verschiedenen Polymeranteilen bestehen. Es war wichtiger die Viskosität der Proben gleich zu halten (ca. 20 Pa·s). Vergleicht man nun die nicht bestrahlten Membranen mit den analogen bestrahlten Membranen, so zeigen die Werte, dass ohne Additive die Permeabilität drastisch steigt und mit Additiven der gegenteilige Effekt zu beobachten ist. Dabei ist zwischen den beiden Additiven zu unterscheiden. Das mit AEMA modifizierte Polyimid, als Additiv

verwendet, zieht durch UV-Bestrahlung eine so geringe Permeabilität der resultierenden Membranen nach sich, dass diese nur mit sehr viel Mühe und Zeit zu vermessen sind. Anders hingegen bei dem mit DIPEDA modifizierten Polyimid. Dort erhält man Permeabilitäten der Membranen, welche im typischen oNF-Bereich liegen (s. Diagramm 14).

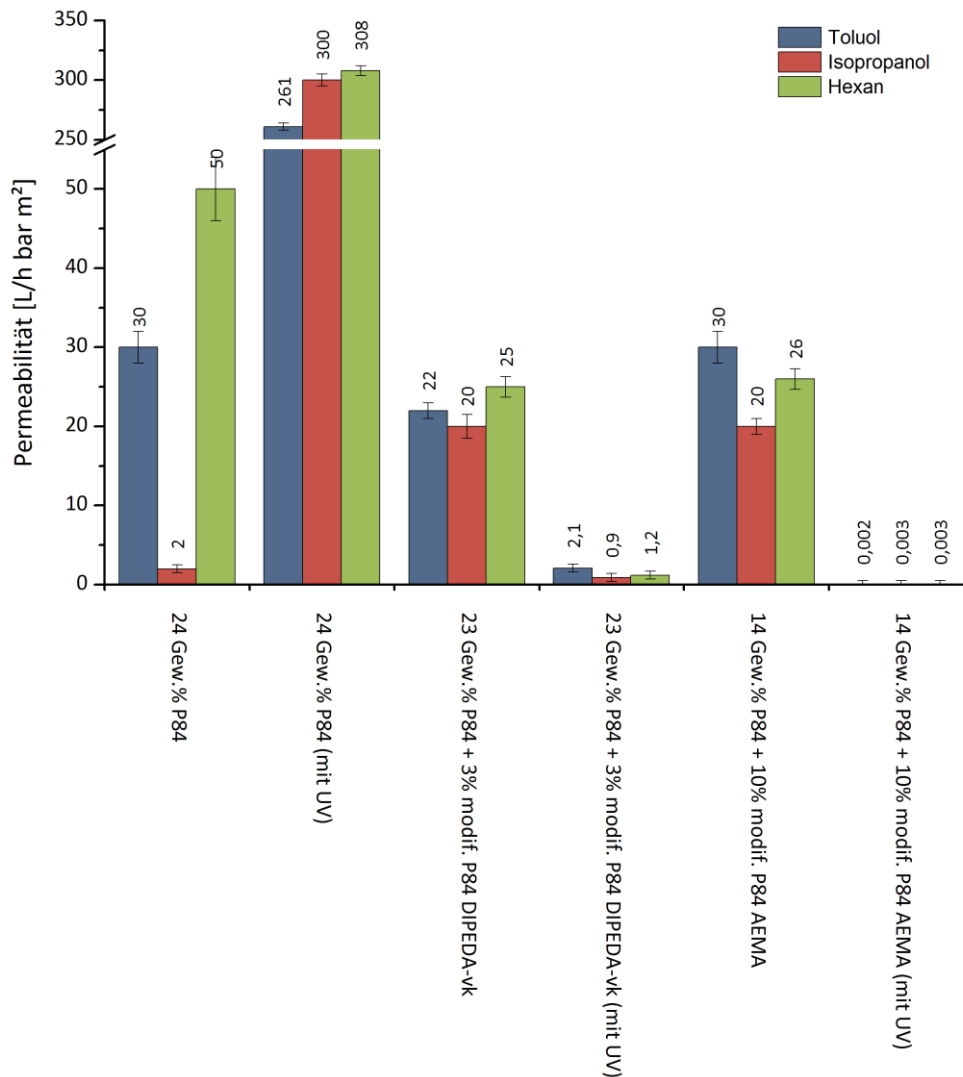


Diagramm 14: Vergleich der Permeabilität verschieden hergestellter Membranen unter Variation der Additive (DIPEDA = mit DIPEDA modifiziertes und verkapptes Polyimid; AEMA = mit AEMA modifiziertes Polyimid) sowie mit und ohne 20 sekundiger UV-Bestrahlung vor der Membranfällung. Die Viskosität aller Rakellösungen betrug ca. 18 Pa's. Für die Permeabilitätsmessungen wurden Toluol, Isopropanol und Hexan verwendet.

Die vorher gezeigte Reihenfolge der Lösungsmittel (Hexan, Toluol, Isopropanol) ist im Diagramm 14 nicht mehr so deutlich zu sehen. Bei den nicht bestrahlten Membranen kann diese noch erkannt werden, jedoch mit Ausnahme der Membran, welche 10 % mit

AEMA modifiziertes Polyimid enthält. Hier wechseln Toluol und Hexan ihre Plätze. Denselben Effekt kann man bei der bestrahlten Membran mit DIPEDA als Modifizierungsreagens beschreiben. Generell ist es so: Umso dichter die Membran wird, desto stärker und öfter taucht dieser Effekt auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die in dieser Arbeit hergestellten Membranen ohne Additive und ohne UV-Bestrahlung immer relativ hohe Flüsse aufweisen. Diese können durch Zugabe von Dioxan in die Rakellösung reduziert werden. Diese zusammenfassende Aussage gilt jedoch auch für unbestrahlte Membranen mit Additiven. Für Membranen, welche Additive enthalten und aus einer dioxanhaltigen Rakellösung hergestellt wurden, gibt es die Option, durch eine nachfolgende UV-Bestrahlung die Permeabilität nochmals zu erniedrigen. Bei der Bestrahlung vor dem Fällungsprozess gestaltet sich dies etwas schwieriger, da eine Erniedrigung der Permeabilität nur unter speziellen Rahmenbedingungen erfolgreich ist. Insgesamt zeigt ein Zusatz von modifiziertem Polyimid zu einer Rakellösung unter bestimmten Voraussetzungen und bei einer UV-Bestrahlung permeabilitätsreduzierende Wirkung.

5.4.3 Rückhalt

Generell ist vorweg zu nehmen, dass bei gleicher Barrieredicke die Rückhaltedaten meist antiproportional zur Permeabilität derselben Probe sind. Empirisch ist festzustellen: Je höher der Fluss, desto geringer der Rückhalt. Somit sind aus Sicht der Anwendbarkeit eher ein hoher Rückhalt und ein geringer Fluss erstrebenswert als andersherum.

Membranen mit Dioxananteil in der Rakellösung

Zunächst sollen auch hier die Ergebnisse der Membranen mit Dioxananteil in der Rakellösung besprochen werden.

In Diagramm 15 sind die Rückhalte der Membranen mit steigendem Dioxangehalt dargestellt. Es fällt sofort auf, dass die Membranen ohne Dioxananteil keinen Rückhalt aufweisen. Sobald nur ein geringer Teil an Dioxan in der Rakellösung vorhanden ist, erhält man einen messbaren Rückhalt in Isopropanol und Toluol. Dabei besitzt die Membran einen größeren Rückhalt in Isopropanol (SB: 84 % / RB: 100 %) als in Toluol

(SB: 30 %). In Hexan konnte kein Rückhalt gemessen werden. Bei einem Zusatz von modifiziertem Polyimid ist ein geringfügiger Abfall des Rückhaltes zu vermerken. Dieser ist auch in den vergleichbaren Proben mit anderen Dioxananteilen beobachtbar. Nach weiterer Erhöhung des Dioxananteils auf 50 % steigt der Rückhalt in Isopropanol und Toluol weiter und besonders zu vermerken ist, dass die Membranen jetzt auch einen Rückhalt in Hexan von 64 % besitzen. Dieser Trend setzt sich auch bei einem 2/3-Anteil von Dioxan fort. Dort erhält man einen Rückhalt in Isopropanol und Toluol von 100 % sowie ca. 90 % in Hexan. Mit steigendem Dioxangehalt ist es somit möglich, den Rückhalt relativ unabhängig von den Additivanteilen für verschiedene Lösungsmittel einzustellen.

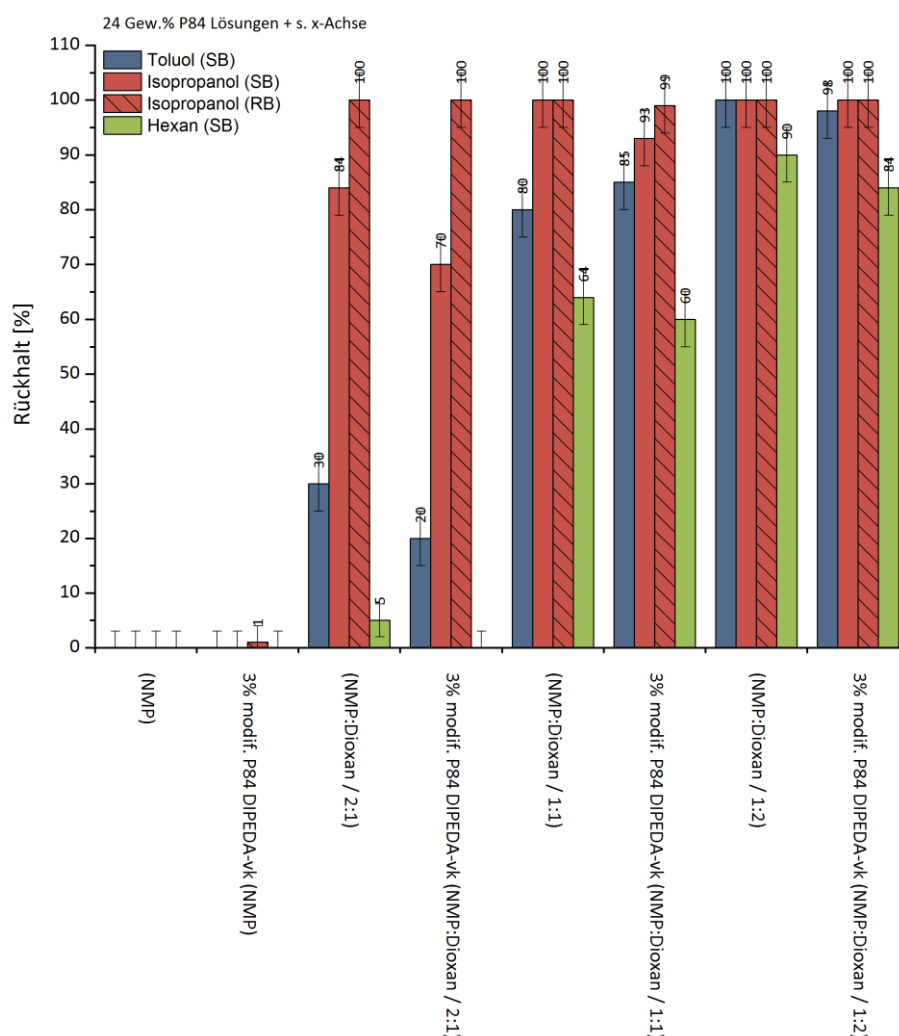


Diagramm 15: Vergleich des Rückhalts verschieden hergestellter Membranen mit und ohne Dioxan in der Rakellösung sowie ohne UV-Bestrahlung unter der Verwendung von Toluol, Isopropanol und Hexan als zu vermessende Lösungsmittel. Die zu filtrierenden Farbstoffe sind Bengal-Rosa (RB / $1017 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Unisol Blue (SB / $322 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Zum Vergleich wurden die gleichen Membranen mit anschließender fünfminütiger UV-Bestrahlung nach dem Fällungsprozess vermessen. Diese Ergebnisse sind in Diagramm 16 zu finden. Sie zeigen ebenso wie zuvor in Diagramm 15 denselben Trend. Ohne Dioxananteil haben alle Membranen keinen Rückhalt. Jedoch steigt der Rückhalt mit steigendem Dioxangehalt. Auch die Reihenfolge, dass in Isopropanol die höchsten und in Hexan die niedrigsten Rückhalte zu messen sind, ist trotz UV-Bestrahlung gleich geblieben.

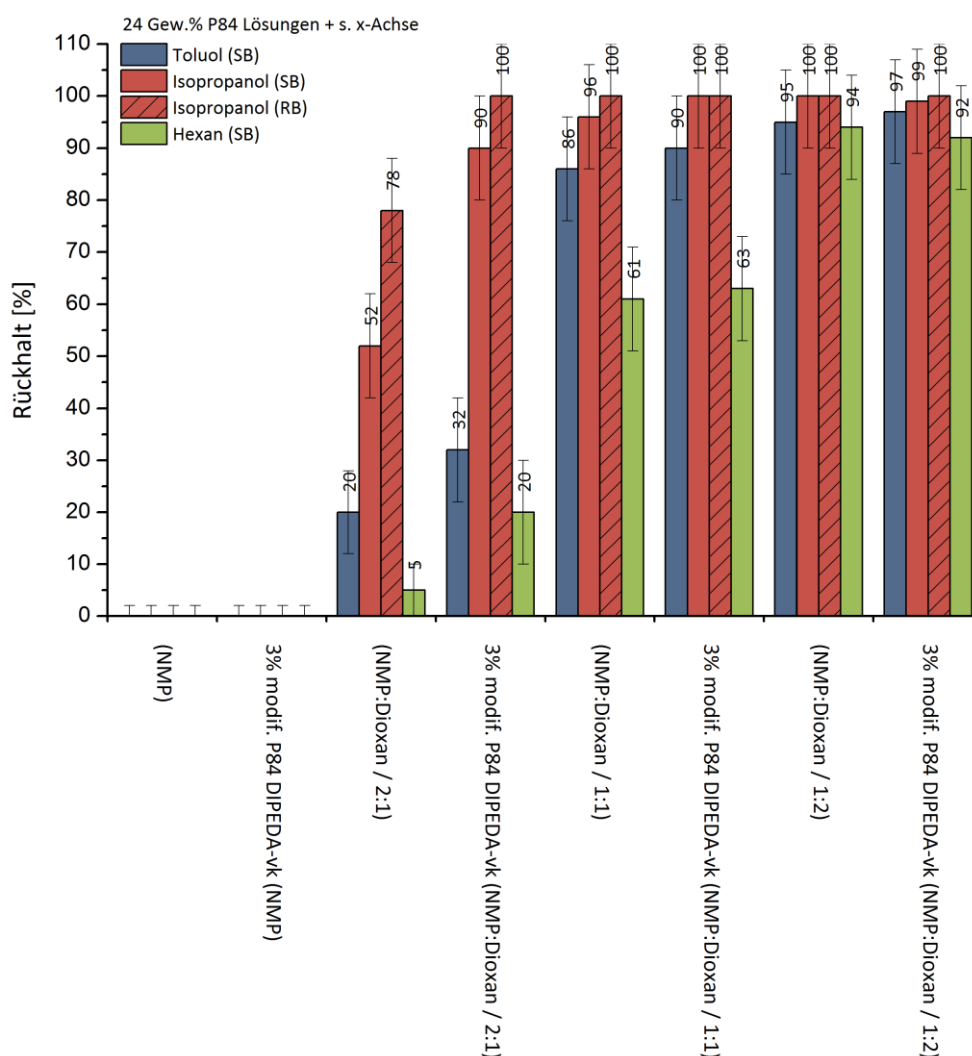


Diagramm 16: Vergleich des Rückhalts verschieden hergestellter Membranen mit und ohne Dioxan in der Rakellösung sowie mit fünfminütiger UV-Bestrahlung nach dem Fällungsprozess unter der Verwendung von Toluol, Isopropanol und Hexan als zu vermessende Lösungsmittel. Die zu filtrierenden Farbstoffe sind Bengal-Rosa (RB / 1017 g·mol⁻¹) und Unisol Blue (SB / 322 g·mol⁻¹).

Der Unterschied ist, dass jetzt für Hexan schon bei einem 1/3-Anteil Dioxan und nach Bestrahlung ein Rückhalt gemessen werden kann, welcher außerhalb des Fehlerbereichs liegt und so auch wirklich von einem Rückhalt gesprochen werden kann. Die tendenzielle

Verringerung des Rückhalts bei einem Zusatz von Additiv in der Rakellösung, wie es bei den unbestrahlten Membranen der Fall war, ist nicht mehr so eindeutig zu erkennen. Zum Teil ist eher der umgekehrte Fall zu beobachten, betrachtet man die Membranen mit 1/3 oder mit 50 % Dioxananteil (s. Diagramm 16).

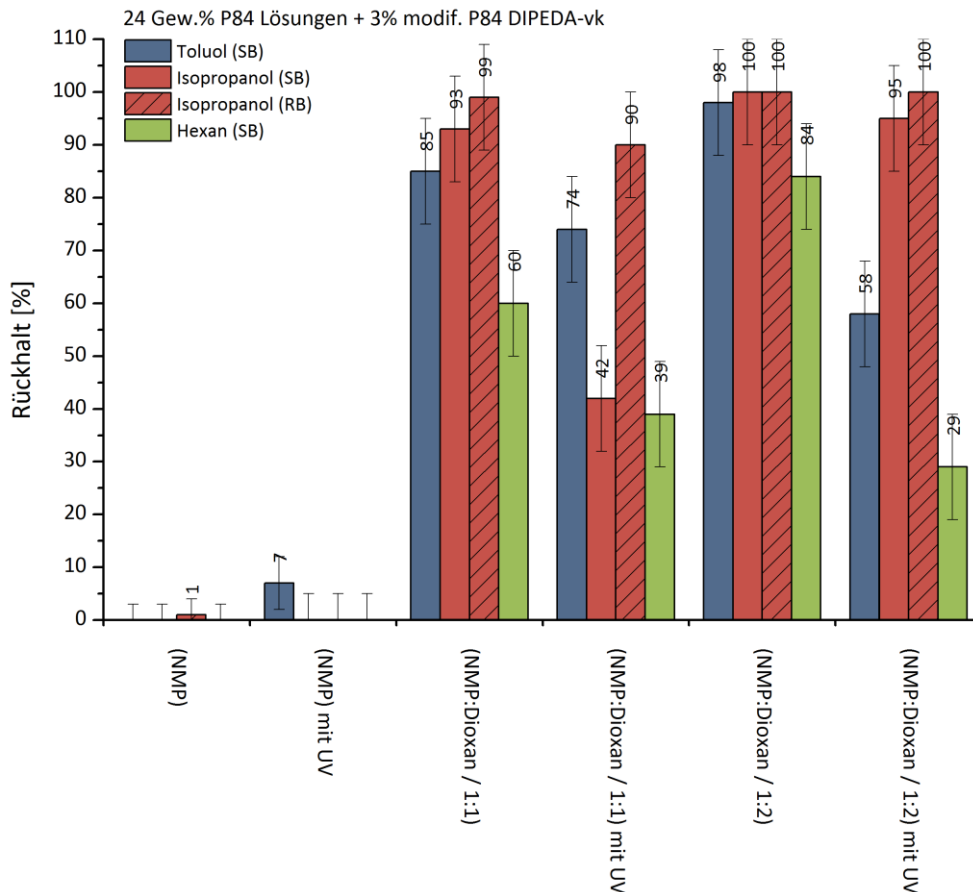


Diagramm 17: Vergleich des Rückhalts verschiedener hergestellter Membranen mit und ohne Dioxan in der Rakellösung sowie mit einminütiger UV-Bestrahlung vor der Membranfällung unter der Verwendung von Toluol, Isopropanol und Hexan als zu vermessende Lösungsmittel. Die zu filtrierenden Farbstoffe sind Bengal-Rosa (RB / 1017 g·mol⁻¹) und Unisol Blue (SB / 322 g·mol⁻¹).

Die Ergebnisse einer Bestrahlung der Rakellösung vor der Membranfällung, so wie es in Diagramm 17 dargestellt ist, zeigen, dass dieser Herstellungsablauf auch mit Additiven eine Verschlechterung des Rückhalts zur Folge hat. Dabei sind auch hier die Membranen ohne Dioxan nicht zum Abtrennen der Farbstoffe geeignet, da sie überhaupt keinen Rückhalt aufweisen. Die Reihenfolge in Bezug auf den Rückhalt in den verschiedenen Lösungsmitteln ist geblieben. Den besten Rückhalt erhält man in Isopropanol gefolgt von Toluol und Hexan.

Membranen ohne Dioxananteil in der Rakellösung

Auch bei den Rückhaltmessungen gilt wie bei den Permeabilitätsmessungen, dass hier bei der Herstellung von Membranen die Anwendung von Dioxan vermieden werden sollte. Dies kann nur über eine UV-Bestrahlung vor der Fällung gelingen, da dort die Effektivität der Bestrahlung am höchsten ist. Versuche haben gezeigt, dass eine Bestrahlungszeit von 20 Sekunden (vgl. Kapitel 5.4.4) und eine Luftfeuchtigkeit unter 14 % die besten Voraussetzungen ergeben, um brauchbare Membranen zu erhalten. Die folgenden Membranen wurden unter diesen Bedingungen hergestellt und reproduziert.

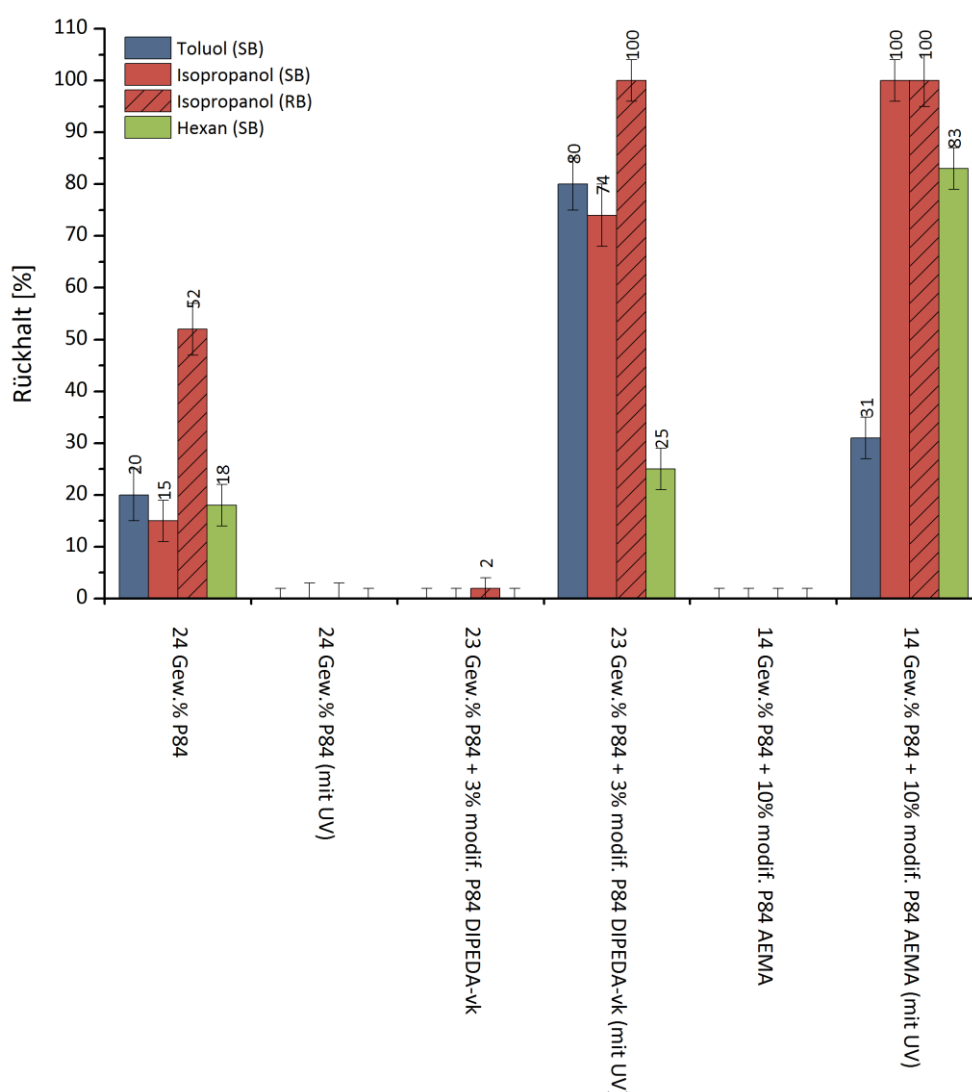


Diagramm 18: Vergleich des Rückhalts verschieden hergestellter Membranen unter Variation der Additive (DIPEDA = modifiziertes und verkapttes Polyimid mit DIPEDA; AEMA = modifiziertes Polyimid mit AEMA) sowie mit und ohne 20 sekundiger UV-Bestrahlung vor der Membranfällung. Als Vermessungssystem wurden Toluol, Isopropanol und Hexan als Lösungsmittel mit den zu filtrierenden Farbstoffen Bengal-Rosa (RB / $1017 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) und Unisol Blue (SB / $322 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) verwendet. Die Viskosität aller Rakellösungen betrug ca. $18 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Die Rückhalte der durch vorherige Bestrahlung der Rakellösung hergestellten Membranen verhalten sich antiproportional zu den vergleichbaren Permeabilitäten. Eine Membran aus einer Rakellösung ohne Additive und Dioxan kann zum Teil geringfügige Rückhalte aufweisen, wie in Diagramm 18 dargestellt. Dabei ist zu erwähnen, dass die Reproduzierbarkeit sehr schwierig ist. Wird die Polymerlösung jedoch vor der Fällung bestrahlt, besteht keine Chance mehr auf den Erhalt einer NF-Membran und es kann somit kein Rückhalt mehr festgestellt werden. Keinen Rückhalt besitzen auch die nicht bestrahlten Membranen mit Additiven. Dies ändert sich, sobald diese Rakellösungen vor der Membranfällung bestrahlt werden. Dabei sind die zwei unterschiedlichen Additive zu trennen. Beide Additive weisen in Isopropanol maximale Rückhalte auf mit dem größeren Farbstoff Bengal-Rosa. Für Unisol Blue jedoch besitzt die Membran mit dem AEMA modifizierten Polyimid als Additiv einen besseren Rückhalt. Dies gilt auch für Hexan, jedoch nicht für Toluol.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Rückhalt einer Membran jeglicher hier beschriebener Herstellungsart mit Dioxan in der Rakellösung verbessert werden kann. Dabei steigt mit steigendem Dioxangehalt auch der Rückhalt. Es gibt wenige Alternativen hierzu, da der Effekt der UV-Bestrahlung eher rückhaltreduzierend ist. Nur unter bestimmten Voraussetzungen, wie oben beschrieben, können Membranen ohne Anteile von Dioxan in der Rakellösung mit gutem Rückhalt hergestellt werden (s. Diagramm 18).

5.4.4 Makro- und Mikrostruktur

Die Makro- und Mikrostruktur einer Membran kann viele Ergebnisse und Eigenschaften der Membranen erklären und helfen, sie zu verstehen. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse und Tendenzen, hauptsächlich die der Makrostruktur, über Vergleiche der REM-Bilder gezeigt.

Wie schon in den Kapiteln „Permeabilität“ und „Rückhalt“ gezeigt, hat der Dioxangehalt in einer Rakellösung einen sehr großen Effekt auf die Membran. Dies gilt auch für die Struktur einer Membran. In Abbildung 40 werden zum einen der komplette Querschnitt der reinen PI-Membranen und zum anderen nur der obere Querschnitt gezeigt, unter Variation des Dioxangehaltes in der Rakellösung.

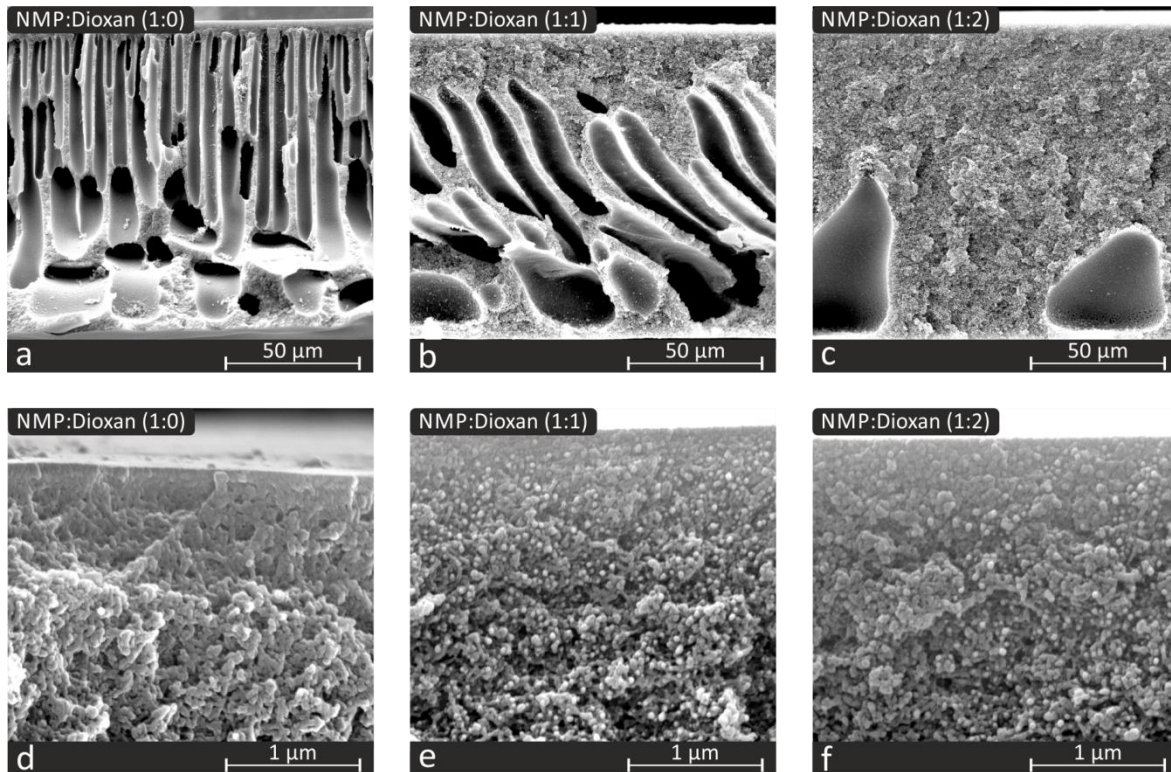


Abbildung 40: Darstellung der Strukturveränderung einer PI-Membran durch den Einfluss von Dioxan in der Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84®). a, b und c zeigen den kompletten Querschnitt der Membranen mit ansteigendem Dioxangehalt. d, e, und f zeigen den oberen Querschnitt der Membranen, in dem sich oben die selektive Schicht befindet. Auch hier steigt der Dioxangehalt der vorherigen Rakellösung.

In allen REM-Bildern ist ein klarer Trend zu erkennen. Mit steigendem Dioxangehalt wird die Struktur dichter. Dies gilt für den gesamten Querschnitt sowie für die oberste Schicht der Membran. Ohne Dioxan bekommt die Membran große fingerartige Poren, welche auch „Macro Voids“ genannt werden (vgl. Abbildung 40 a). Mit steigendem Dioxangehalt werden diese Poren etwas breiter aber auch kürzer und seltener (vgl. Abbildung 40 b). Dafür bildet sich eine sogenannte „Schwammstruktur“, welche bei einem Dioxananteil von 2/3 hauptsächlich zu erkennen ist (vgl. Abbildung 40 c). Dies kann man als „Dichterwerden“ der Membran beschreiben. Genauso sieht es auch in der obersten Schicht der Membran aus. Vergleicht man in Abbildung 40 die Teilbilder d, e und f, so können in Bild d noch feinste „Poren“ und Strukturen erkannt werden, was im Bild f kaum noch der Fall ist. Somit kann angenommen werden, dass auch die selektive Schicht verdichtet wird.

Mit einer Bestrahlung nach der Membranfällung ohne Additive konnten keine aussagekräftigen Bilder gemacht werden. Die Strukturen, welche mit den REM-Bildern

gezeigt werden können, haben sich nicht grundlegend verändert, weshalb diese Bilder hier nicht berücksichtigt werden, im Anhang jedoch zu finden sind.

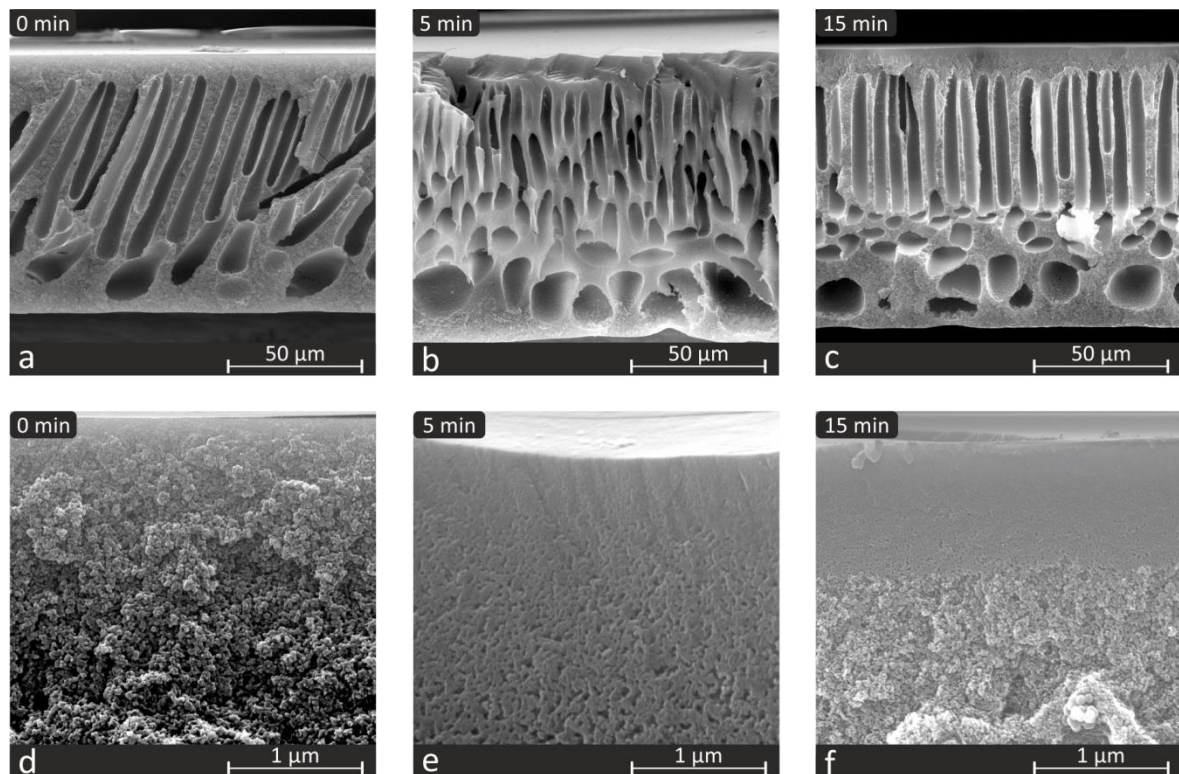


Abbildung 41: Darstellung der Strukturveränderung im gesamten Querschnitt (a, b und c) und oberen Querschnitt (d, e und f) einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84® + 3 % modifiziertes Lenzing P84® / DIPEDA-vk) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten nach der Membranfällung. a und d = nicht bestrahlt, b und e = 5 Minuten Bestrahlung, c und f = 15 Minuten Bestrahlung.

Bei einer Bestrahlung nach der Membranfällung mit Additiv erkennt man in den REM-Bildern aus Abbildung 41, dass die UV-Bestrahlung zwar nicht den gesamten Querschnitt jedoch den oberen Querschnitt verändert. Bei einer Bestrahlungszeit von 5 Minuten ist im Vergleich zu einer Membran, hergestellt aus der gleichen Rakellösung ohne anschließende Bestrahlung, die selektive Schicht der Membran dichter. Noch mehr fällt dieser Effekt bei einer Bestrahlungszeit von 15 Minuten auf. Diese Bilder passen gut zu den Ergebnissen der Permeabilitätsmessungen aus Diagramm 14 und den Rückhaltedaten aus Diagramm 18. Die 15 Minuten bestrahlten Membranen haben jedoch den Nachteil, dass die Oberfläche der Membran große Spannungen aufbaut und sie sich somit zu sehr „einrollen“. Bei weiterer Verwendung dieser Membran kommt es deswegen zu Defekten und Brüchen auf der Oberfläche der Membran. Diese bestrahlte

Membran besitzt logischerweise keinen Rückhalt und ist deswegen für weitere Messungen uninteressant, verdeutlicht jedoch den hier beschriebenen Effekt sehr gut.

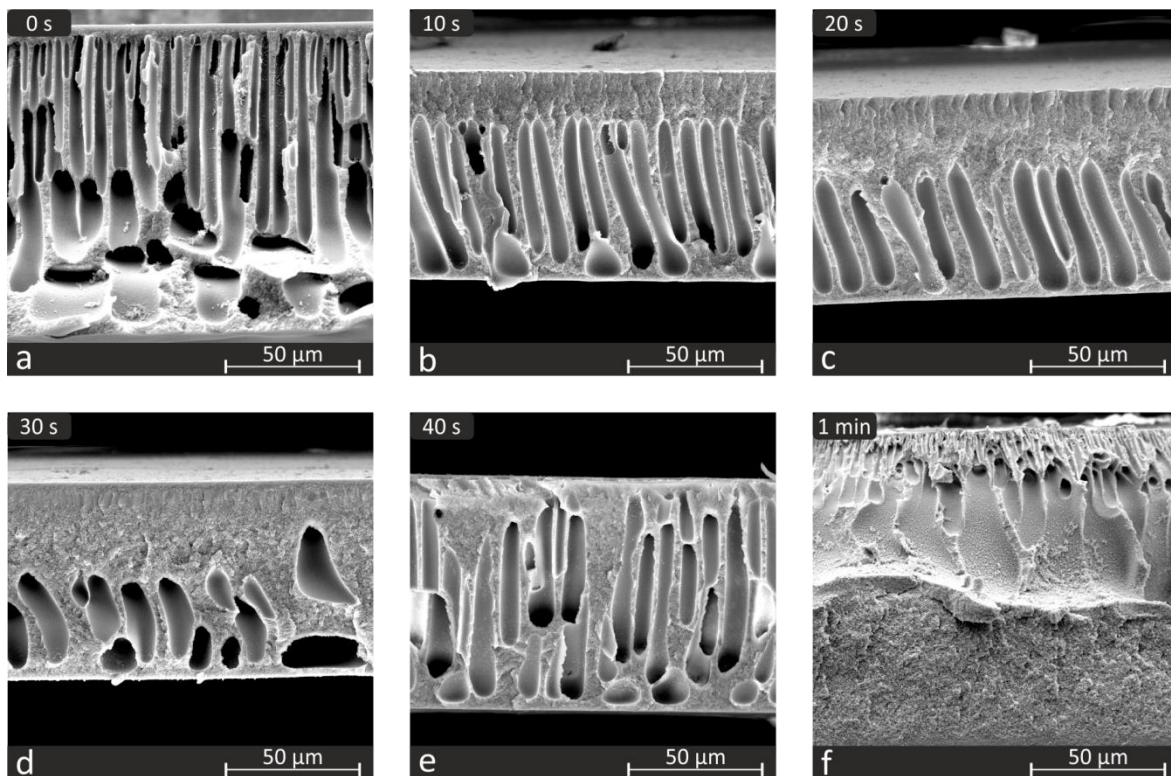


Abbildung 42: Darstellung der Strukturveränderung im gesamten Querschnitt einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84®) durch den Einfluss von verschiedenen UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.

Die Bestrahlung der Rakellösung vor der Membranfällung hat anders als nach der Fällung, sehr große Auswirkungen auf die resultierende Membranstruktur. In Abbildung 42 sind die Querschnitte der vor der Fällung bestrahlten Membranen gezeigt, welche aus reinem Polyimid Lenzing P84® bestehen. Es ist zu erkennen, dass sich die Fingerporen bei einer steigenden Bestrahlungszeit bis 30 Sekunden verringern, so wie es auch bei den Dioxananteilen der Fall war. Ab einer Bestrahlungszeit von 40 Sekunden ist dieser Effekt nicht mehr zu erkennen, sondern es entstehen wieder mehr Poren, welche ungeordneter erscheinen und zum Teil wieder sehr weit in den oberen Bereich der Membran reichen. Bei einer Bestrahlungszeit von einer Minute ergibt sich ein eher „chaotischer“ Strukturverlauf. Der obere Bereich der Membran ist sehr offen und geht in große Poren über bis abrupt eine Schwammstruktur zu erkennen ist.

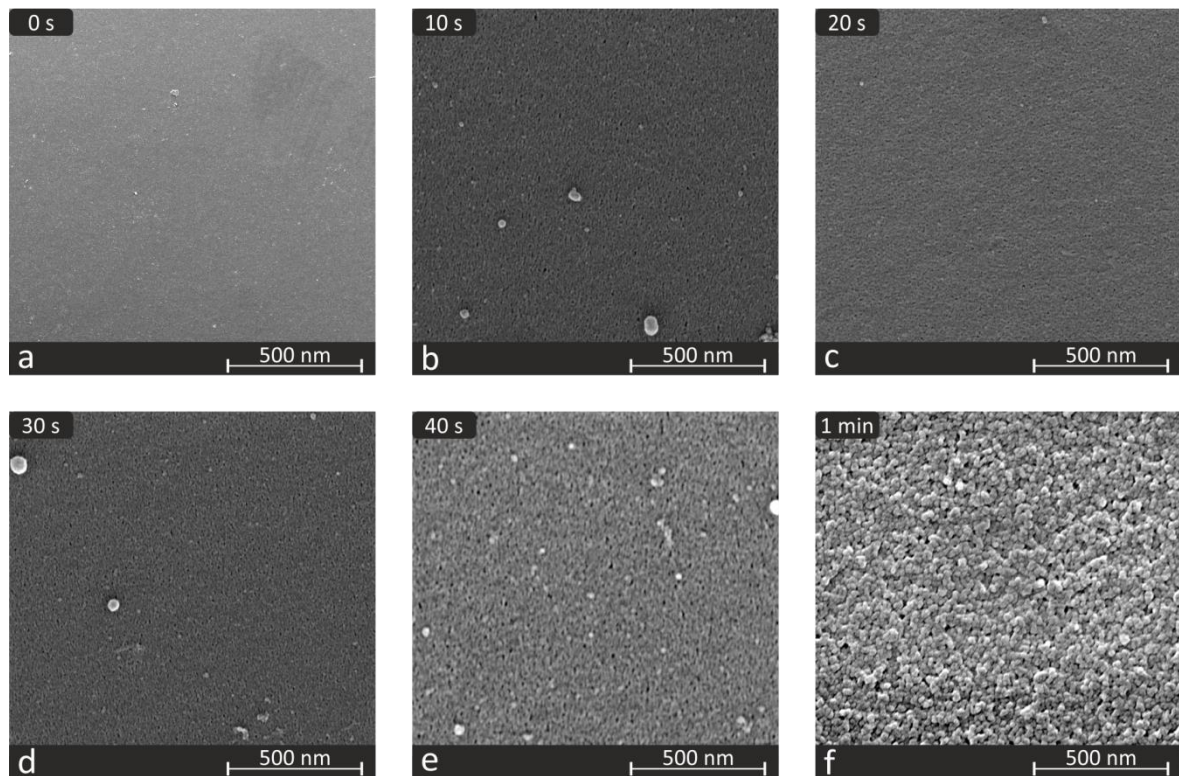


Abbildung 43: Darstellung der Strukturveränderung auf der Oberfläche einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84®) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.

Die zu Abbildung 42 passenden Oberflächen der Membranen sind in Abbildung 43 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass bei einer unbestrahlten Membran die glatteste Oberfläche zu erzielen ist (vgl. Abbildung 43 a). Nach 10 Sekunden Bestrahlungszeit bilden sich relativ große Poren (vgl. Abbildung 43 b), welche jedoch bei 20 Sekunden Bestrahlungszeit wieder verschwinden (vgl. Abbildung 43 c). Die Oberflächen der folgenden Bestrahlungszeiten ähneln jener mit 20 Sekunden Bestrahlung sehr. Man hat jedoch den Eindruck, dass die 20 Sekunden bestrahlte Membran von den dreien die glatteste Oberfläche aufweist (vgl. Abbildung 43 c, d und e). Die Membran mit der längsten Bestrahlungszeit von einer Minute weist auch die raueste Oberfläche auf, welche mit Poren durchzogen ist. Diese Ergebnisse ergänzen sich mit denen aus Abbildung 42.

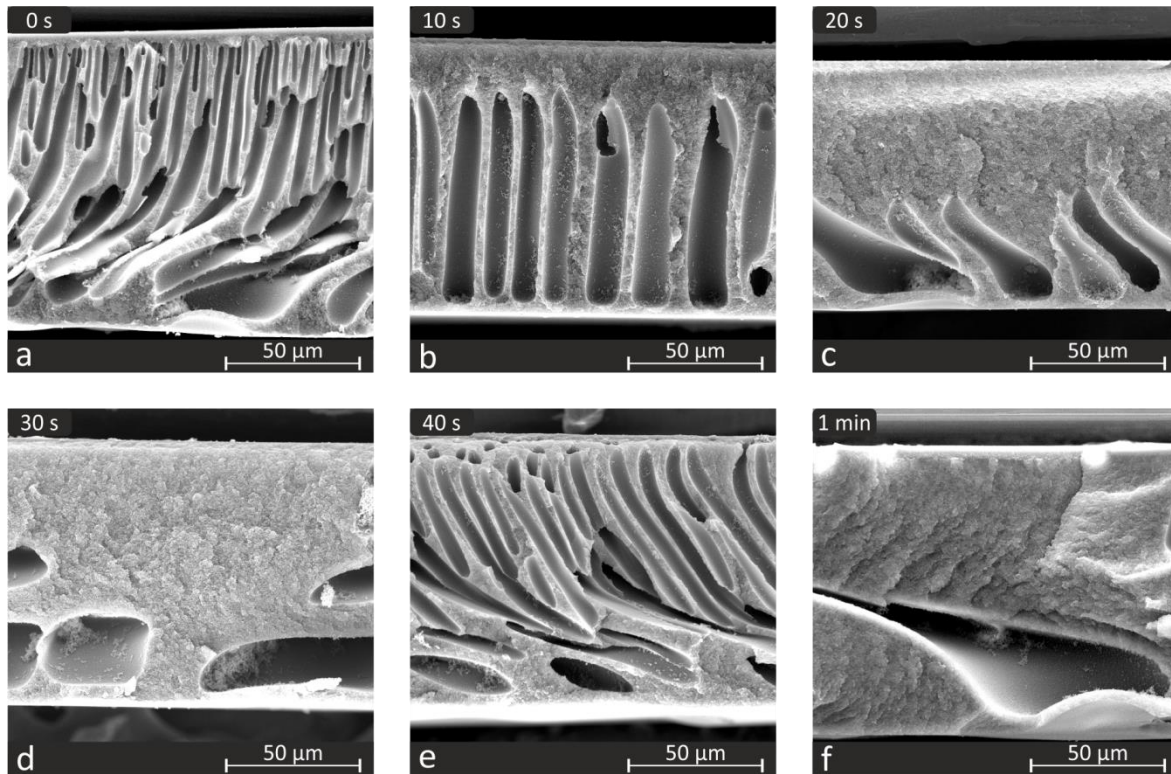


Abbildung 44: Darstellung der Strukturveränderung im gesamten Querschnitt einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84® + 3 % modifiziertes Lenzing P84® / DIPEDA-vk) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.

Versucht man nun Membranen mit DIPEDA-vk modifiziertem Polyimid und UV-Bestrahlung herzustellen, zeigen sich im Groben ähnliche Tendenzen wie zuvor (s. Abbildung 44). Ohne Bestrahlung bekommt die Membran Fingerporen (vgl. Abbildung 44 a), welche bis zu einer Bestrahlungszeit von 30 Sekunden weniger werden und es bildet sich eine Schwammstruktur. Dieser Effekt ist mit dem Additiv noch stärker (vgl. Abbildung 44 c, d, e mit Abbildung 44 c, d, e). Anschließend entstehen bei einer Bestrahlung von 40 Sekunden wieder Fingerporen. Eine fast komplette Schwammstruktur bekommt man nach einer Bestrahlung von einer Minute mit vereinzelten jedoch riesigen „Macro Voids“ (vgl. Abbildung 44 f). Dieser Effekt ist ebenso ein ganz anderer als bei Rakellösungen ohne Additiv.

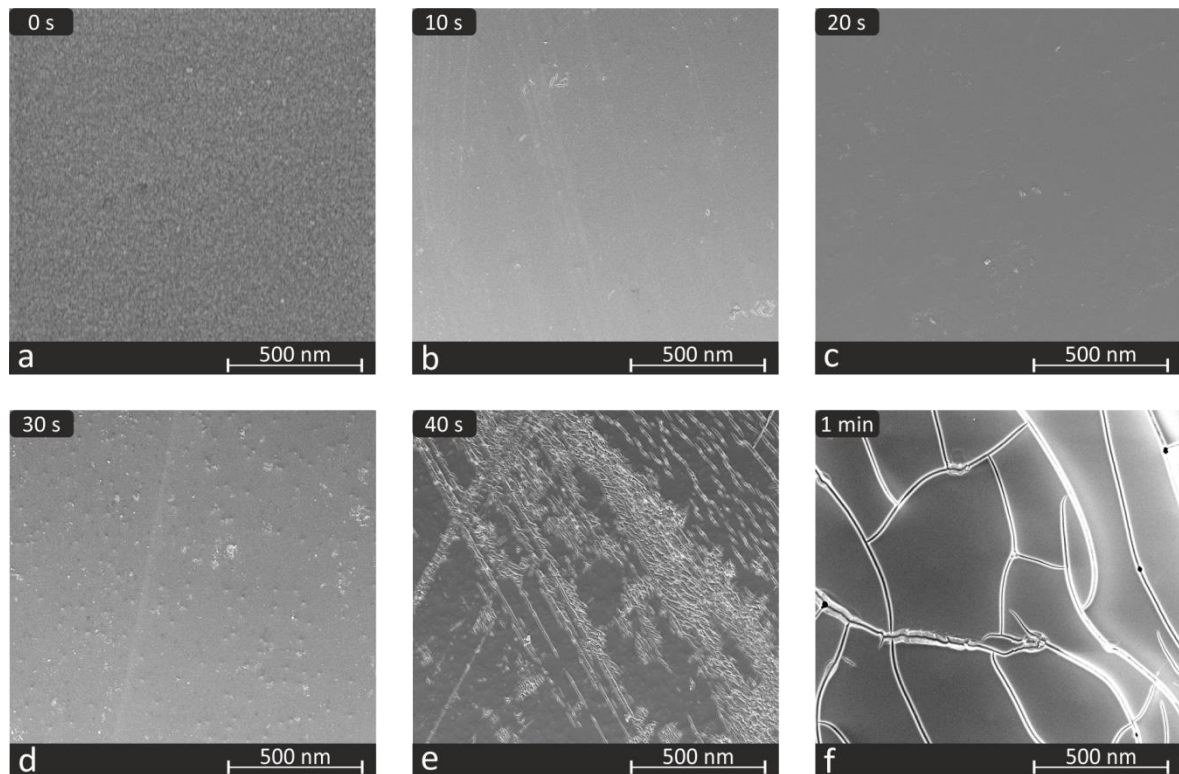


Abbildung 45: Darstellung der Strukturveränderung auf der Oberfläche einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84® + 3 % modifiziertes Lenzing P84® / DIPEDA-vk) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.

Bei Betrachtung der Oberflächen der Membranen mit DIPEDA-vk modifiziertem Polyimid als Additiv erkennt man schnell, dass, auch wenn die einminütige Bestrahlungszeit eine fast vollständige Schwammstruktur liefert, sie nicht für die NF-Filtration zu gebrauchen ist (s. Abbildung 45). Durch die UV-Bestrahlung bildete sich eine sehr glatte und dichte Oberfläche, jedoch mit großen Rissen, was Defekte zu bedeuten hat. Diese Risse oder Defekte sind bei einer Bestrahlungszeit von 40 Sekunden schon zu beobachten. Dort sind sie wohl kleiner, ziehen aber die gleiche Schlussfolgerung nach sich. Die glattesten Membranoberflächen erhält man bei einer Bestrahlungszeit von 10 und 20 Sekunden. Dabei erscheint die 20 Sekunden bestrahlte Membran noch glatter und erfüllt kombiniert mit einer sehr ausgeprägten Schwammstruktur im Querschnitt die gewünschten Anforderungen bzw. Eigenschaften der Membranstruktur. Auch wenn die Membranen mit einer Bestrahlungszeit von 30 Sekunden immer eine und manchmal sogar noch stärker ausgeprägte Schwammstruktur aufweisen, sind deren Oberflächen rauer und weisen oft Defekte oder Poren auf.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die 20-sekündigen Bestrahlungszeiten als am besten geeignet festgelegt. Unter dieser Voraussetzung und unter Berücksichtigung weiterer spezieller Einzelheiten, wie Luftfeuchtigkeit, Viskosität und Zusammensetzung der Rakellösung usw., wurden die folgenden Membranen hergestellt und ebenso über REM-Bilder charakterisiert. Diese sind in Abbildung 46 dargestellt.

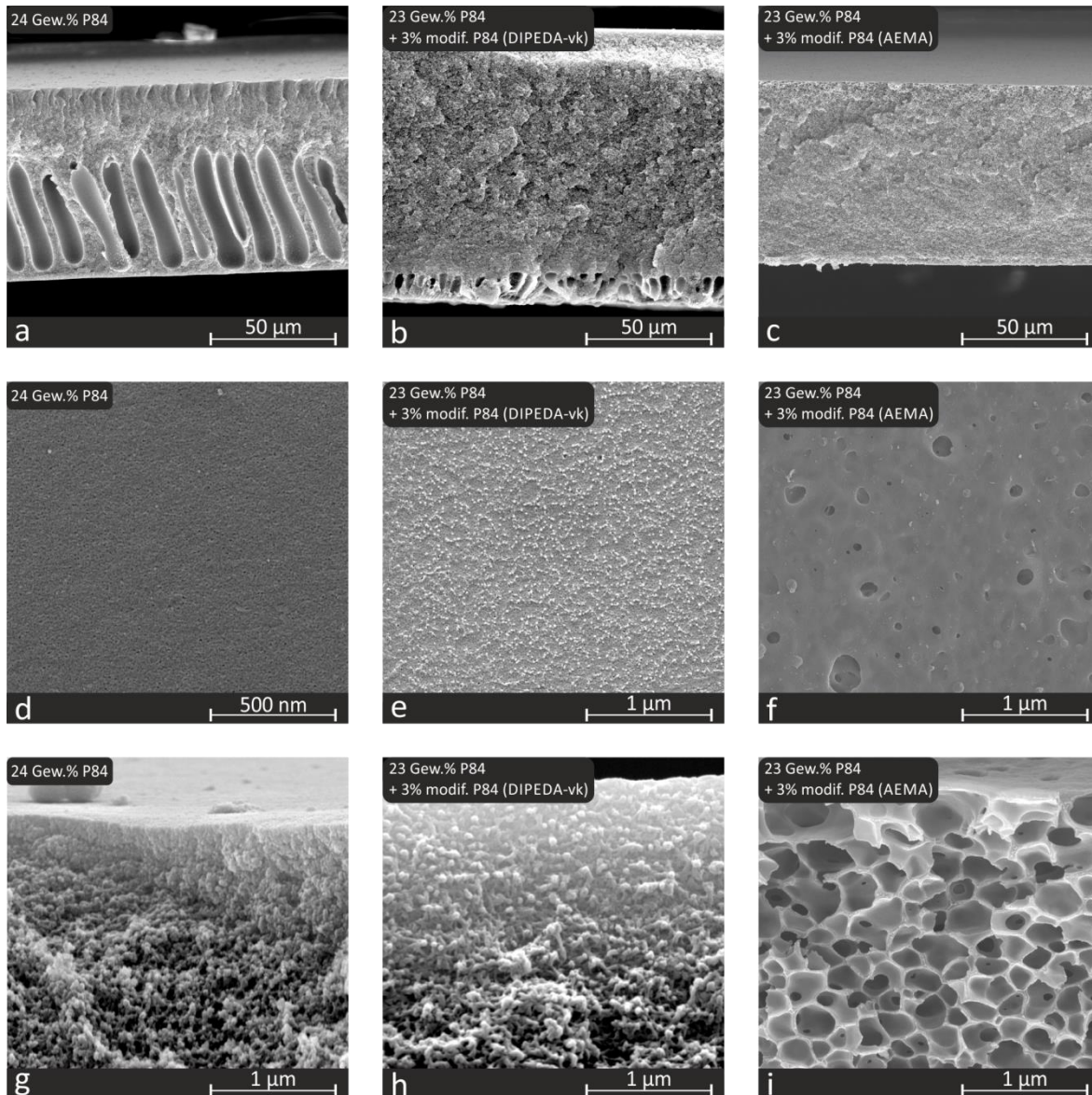


Abbildung 46: REM-Bilder des Querschnitts, der Oberfläche und des oberen Querschnitts von drei Membranen hergestellt aus verschiedenen Rakellösungen mit identischer Viskosität. (a, d und g = ohne modifiziertes PI; b, e und h = mit modifiziertem PI / DIPEDA; c, f und i = mit modifiziertem PI / AEMA) und mit 20 Sekunden UV-Bestrahlung vor der Membranfällung.

In Abbildung 46 weist die Membran der linken Spalte (vgl. Abbildung 46 a, d, g) die typische Struktur für reine Polyimid Membranen auf, welche bei den vorherigen Fällen schon beschrieben wurde. Die „Macro Voids“ werden durch die Bestrahlungszeit von 20

Sekunden reduziert und die Schwammstruktur gefördert (s. Abbildung 46 a). Die Oberfläche wirkt relativ glatt, jedoch enthält sie auch vereinzelte „Löcher“ oder „Poren“ (s. Abbildung 46 d), welche im oberen Querschnitt nicht auszumachen sind, da die oberste Membranschicht relativ dicht ist (s. Abbildung 46 g). Mit den richtigen Herstellungsbedingungen und einer Rakellösung, bestehend aus 23 Gew.% Polyimid Lenzing P84® und 3% Polyimid mit DIPEDA-vk modifiziert als Additiv in NMP, ist es möglich, über 20 Sekunden UV-Bestrahlung vor der Fällung eine Membran herzustellen, die eine komplette Schwammstruktur besitzt (s. Abbildung 46 b). Zudem hat sie die dichteste obere Membranschicht, wie man in Abbildung 46 h erkennen kann. Die Oberfläche der Membran weist wohl kleine Polymerknäuel auf, jedoch keine Poren, Löcher, Risse oder ähnliche Defekte (s. Abbildung 46 e). Anders hingegen sieht es bei der Verwendung von mit AEMA modifiziertem Polyimid aus. Die REM-Bilder in Abbildung 46 der rechten Spalte zeigen eine sehr außergewöhnliche Struktur der Membran. Im gesamten Querschnitt scheint die Membran eine perfekte Schwammstruktur zu besitzen und sieht sehr homogen aus. Bei näherer Betrachtung, wie z.B. im oberen Teil der Membran, zeigt sich eine schwammstrukturähnliche Anordnung. Man kann diese Struktur eher als aneinandergereihte und verschachtelte Hohlräume bezeichnen, von denen sich manche in der Oberfläche der Membran gebildet haben. Dabei entstehen von der Oberfläche aus gesehen große „Krater“, welche die ansonsten sehr glatte und sehr dichte Oberfläche der Membran unterbrechen.

5.5 Dünnschichtkompositmembranen

Als Alternative zu den Fällungsmembranen wurden auch Dünnschichtkompositmembranen hergestellt. Diese sind einfacher zu reproduzieren, da es nicht so viele schwierig zu kontrollierende Einflussparameter gibt.

5.5.1 Mechanische Stabilität und Filmdicken

Die Membranen, um die es sich jetzt handelt, sind in Abbildung 47 als Bild dargestellt. Wichtig für ihre Eignung als oNF-Membran ist auch ihre mechanische Stabilität. Dabei ist nicht nur, wie vorher bei den Fällungsmembranen besprochen, die Bruchfestigkeit der

Polymerfilme gemeint, sondern auch die Anhaftung des dünnen Polyimidfilms an der PE-Stützmembran. Zudem ist von Bedeutung, ob die Dünnschichtkompositmembran beim Trocknen große Spannungen zwischen Polymerfilm und PE-Membran entwickelt.

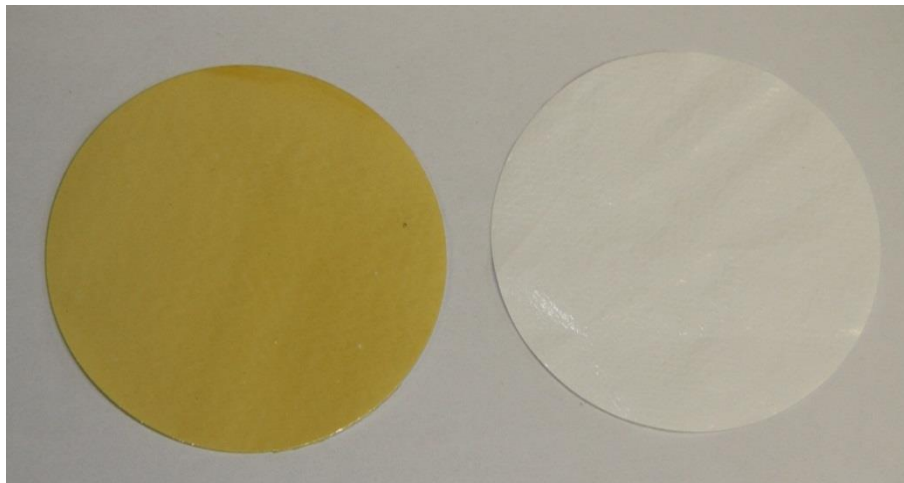


Abbildung 47: Bild einer unbehandelten PE-Membran (rechts) und einer mit Polyimid beschichteten PE-Membran, auch als Dünnschichtkompositmembran bezeichnet (links).

Zunächst einmal ist es wichtig, dass der Polymerfilm mechanisch stabil ist. Dies ist der Fall, wenn zu einer Rakellösung aus originalem Polyimid Lenzing P84® nicht mehr als maximal 10 Gew.% des mit DIPEDA-vk modifizierten Polymers hinzugefügt wird. Bei einer vorherigen Bestrahlung der Rakellösung kann der Anteil bis zu maximal 40 % erhöht werden. Jedoch erzielt man dadurch keine in DMF lösungsmittelstabilen Filme. Bei der Verwendung des mit AEMA modifizierten Polyimids als Additiv ist ein Maximalanteil von 50 % schon bei unbestrahlten Filmen realistisch. Sobald die Rakellösung vor der Membranformierung bestrahlt wird, ist ein Polymerblend aus modifiziertem und originalem Polyimid nicht mehr nötig. Der so entstandene Polymerfilm kann geknickt und verwirbelt werden ohne zu reißen. Des Weiteren konnte während der Vorbereitung der Dünnschichtkompositmembran für die Messversuche festgestellt werden, dass der dünne Polyimidfilm fest auf der Oberfläche haftet. Auch hier sind starke Belastungen wie das Knicken der Membran ohne Trennung der beiden Schichten möglich. Sogar nach einer Permeabilitätsmessung in DMF haftet der Polyimidfilm fest an der Stützmembran. In Abbildung 48 ist so eine Membran vor der Messung (s. Abbildung 48 a und c) und nach der Messung (s. Abbildung 48 b und d) dargestellt. In Abbildung 48 c können zwischen dem dichten Polyimidfilm und der

Stützmembran viele feine Polymerfäden erkannt werden, welche die Beobachtung eines permanenten Komposites untermauern. Das Bild d in Abbildung 48 zeigt, dass auch nach einer Vermessung der Membran in DMF der Polyimid von feinen Polymerfäden weiterhin festgehalten wird. In Bild b der gleichen Abbildung kann eine Kompaktierung der Stützmembran nach der Vermessung erkannt werden.

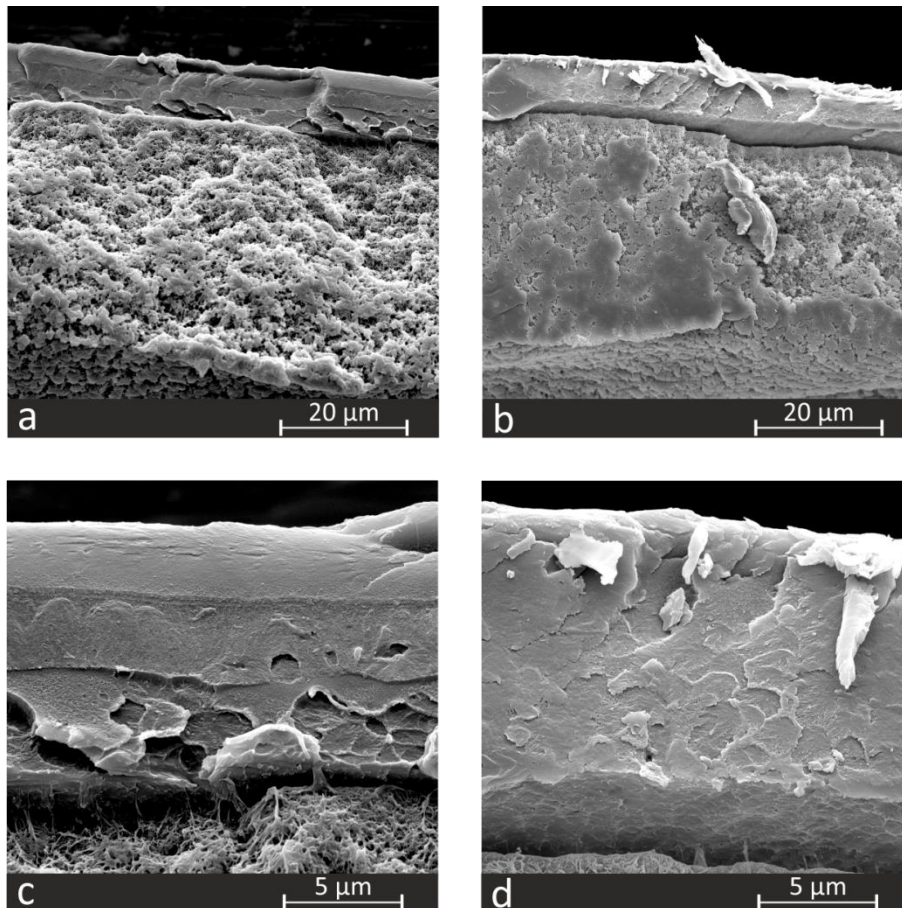


Abbildung 48: REM-Bilder von Dünnschichtkompositmembranen im gesamten Querschnitt (oben) und oberen Querschnitt (unten). Dabei sind die Bilder a, b, c und d von derselben Membran mit dem Unterschied: a und c vor der Permeabilitätsmessung in DMF und b und d nachher.

Zur Herstellung solcher Membranen ist es notwendig, den Polymerfilm, welcher als selektive Schicht dient, vorherzusagen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung ist, dass der Film reproduzierbar, defektfrei und die Filmdicke einstellbar ist. Dazu wurden Versuche mit verschiedenen Polymerkonzentrationen in der Rakellösung und mit verschiedenen Rakelhöhen durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass eine Polymerkonzentration von 24 Gew.% die defektfreiesten Membranen ergibt. Diese Lösungen sind mit mindestens 10 µm zu rakeln, da bei noch kleineren Rakelhöhen

inhomogene Membranen mit vielen Defekten entstehen. Brauchbare Membranen und die hier vermessen sind mit 10 μm , 30 μm und 60 μm hergestellt worden. Man erzeugt dadurch in Abhängigkeit von den Rakelhöhen Filmdicken von ca. 1 μm , 5 μm und 10 μm (s. Abbildung 49).

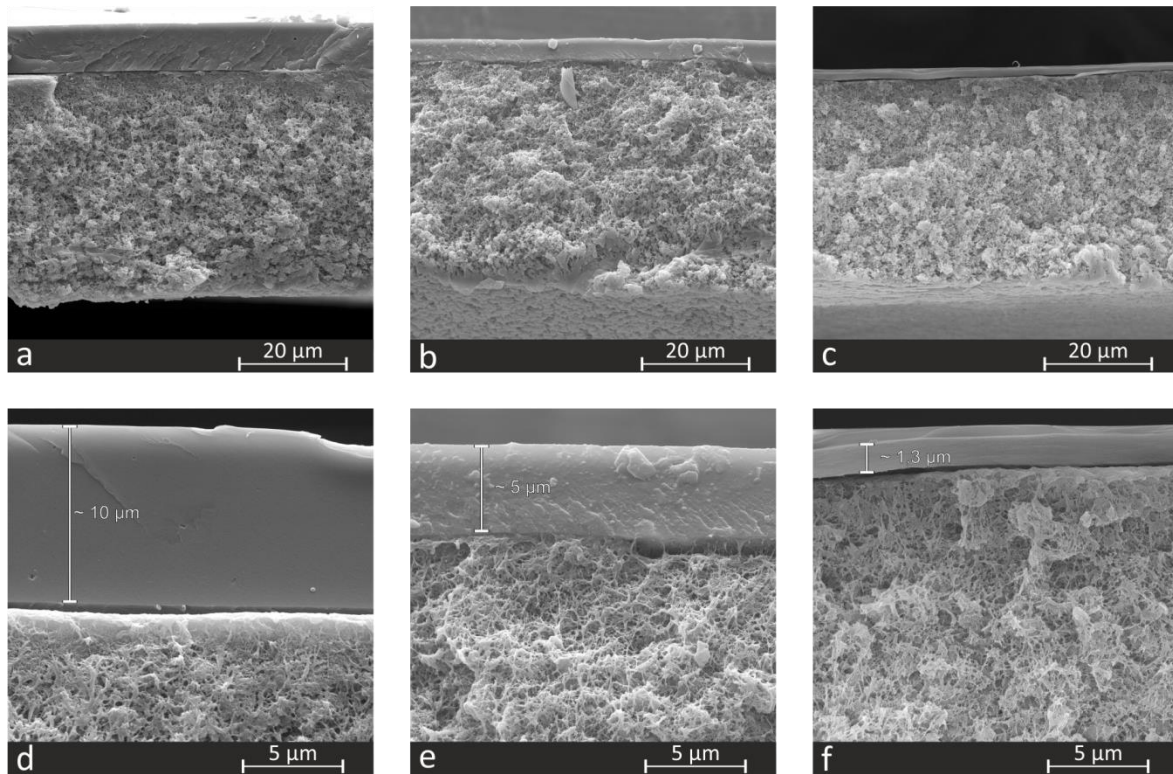


Abbildung 49: REM-Bilder verschiedener Kompositmembranen im gesamten Querschnitt (oben) und oberen Querschnitt mit dünnem Polyimidfilm (unten). Alle Polyimidfilme wurden mit einer 24 Gew.% Polymerlösung (NMP) auf eine PE-Stützmembran gerakelt. Die Rakelhöhen betrugen für a und d 60 μm , für b und e 30 μm und für c und f 10 μm .

5.5.2 Permeabilität

Durch den sehr dichten Film sind für die in dieser Arbeit üblichen Lösungsmittel keine großen Lösungsmittelströme zu erwarten. Diese Erwartung wird durch die Messergebnisse bestätigt. Bei Filmdicken von 10 μm sind für Toluol und Hexan nur Permeabilitäten im vierstelligen Nachkommastellenbereich zu messen. Trotz sehr langer Sammelphase des Permeats von 10 Tagen konnte für Isopropanol kein Permeatfluss beobachtet werden. Eine dünnere Filmdicke ergibt, wie zu erwarten, einen höheren Fluss. Für eine Filmdicke von 1 μm konnten Permeabilitäten zwischen 0,005 L/h bar m^2 und 0,075 L/h bar m^2 erzielt werden. Dabei ergibt sich die Lösungsmittelreihenfolge

ausgehend vom größten Fluss: Toluol > Hexan > Isopropanol (s. Tabelle 7). Diese Reihenfolge hat sich gegenüber den Fällungsmembranen geändert, bei denen Hexan den höchsten Fluss aufwies gefolgt von Toluol und Isopropanol.

Tabelle 7: Daten der Permeabilitätsmessungen in Toluol, Isopropanol und Hexan für Dünnschichtkompositmembranen aus reinem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 µm und 1 µm und eine fünf Minuten bestrahlte Membran.

	Permeabilität [L/h bar m ²]		
	Toluol	Isopropanol	Hexan
24 Gew.% P84® - 10 µm (0min UV)	0,0003	0,0	0.0001
24 Gew.% P84® - 1 µm (0min UV)	0,075	0,005	0,024
24 Gew.% P84® - 1 µm (5 min UV)	0,0	0,0	0,0

Die Dünnschichtkompositmembranen, bei denen der Polyimidfilm aus reinem mit AEMA modifiziertem Polyimid besteht, zeigen interessante Ergebnisse. Die unbestrahlten Polymerfilme sind ohne die so erzeugte Vernetzungsreaktion in DMF und in den anderen Lösungsmitteln nicht stabil. In DMF lösen sie sich auf und in den anderen Lösungsmitteln werden sie spröde und zerbrechen. Anders sieht es aus, wenn diese vor der Filmformierung bestrahlt wurden. Dann sind diese Filme in Toluol, Isopropanol und Hexan stabil und es ist nicht einmal mehr möglich, einen geringen Permeatfluss durch die Membran zu messen.

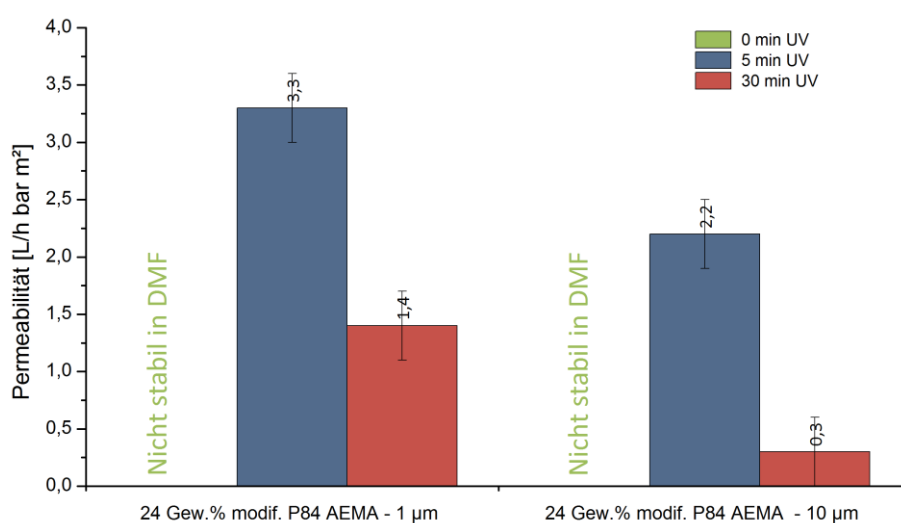


Diagramm 19: Daten der Permeabilitätsmessungen in DMF von Dünnschichtkompositmembranen aus reinem mit AEMA modifiziertem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 µm und 1 µm sowie eine variable Bestrahlungszeit von null, fünf und 30 Minuten.

In DMF sind diese Membranen auch stabil. Die Filme weisen eine Quellung ohne Druckbelastung von ca. 100 % auf. Somit besitzen die mit diesen Filmen hergestellten Membranen einen relativ hohen Fluss in DMF (s. Diagramm 19). Bei einer Bestrahlungsdauer von fünf Minuten ist im Vergleich zu 30 Minuten UV-Bestrahlung eine höhere Permeabilität zu verzeichnen. Diese Permeabilitäten werden durch eine Erhöhung der Filmdicke erniedrigt, wie man es deutlich in Diagramm 19 erkennen kann.

5.5.3 Rückhalt

Die Vermessung des Rückhalts war nicht für alle Dünnschichtkompositmembranen möglich, da einige dieser Membranen keinen Permeatfluss aufwiesen oder nicht stabil im jeweiligen Lösungsmittel waren. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen mit einem Strich gekennzeichnet. Für die Membran mit einer 10 µm dicken Polymerschicht war dies für Toluol und Hexan jedoch möglich und erzielte den maximalen Rückhalt. Die Dünnschichtkompositmembran, bestehend aus einem 1 µm dicken Polymerfilm, zeigte in Isopropanol den besten Rückhalt, gefolgt von Toluol und Hexan. Sobald diese Membranen jedoch vorher bestrahlt wurden, waren diese Membranen dicht. Die Messergebnisse sind in Tabelle 8 zu finden.

Tabelle 8: Daten der Rückhaltmessungen in Toluol, Isopropanol und Hexan mit Bengal-Rosa (RB / 1017 g mol⁻¹) und Unisolv Blue (SB / 322 g mol⁻¹) als Farbstoff für Dünnschichtkompositmembranen aus reinem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 µm und 1 µm und eine fünf Minuten bestrahlte Membran.

	Rückhalt [%]		
	Toluol (SB)	Isopropanol (SB / RB)	Hexan (SB)
24 Gew.% P84® - 10 µm (0 min UV)	100	-	100
24 Gew.% P84® - 1 µm (0 min UV)	64	80 / 100	43
24 Gew.% P84® - 1 µm (5 min UV)	-	-	-

Die Rückhaltmessungen in DMF für die aus reinem mit AEMA modifiziertem Polyimid hergestellten Dünnschichtkompositmembranen weisen einen eindeutigen Trend auf (s. Tabelle 9). Mit steigender Polymerfilmdicke steigt auch der Rückhalt. Dies gilt auch für die UV-Bestrahlung. Die Membran mit einem 1 µm dicken Polymerfilm hat keinen

Rückhalt und ist ohne UV-Bestrahlung nicht stabil. Durch eine Verlängerung der UV-Bestrahlungszeit kann jedoch ein Rückhalt erzielt werden. Eine Erhöhung des Rückhaltes über UV-Bestrahlung kann auch bei der Membran mit einer Filmdicke von 10 μm erhalten werden. Dabei werden Rückhalte von 60% und über 90 % erzeugt (s. Tabelle 9).

Tabelle 9: Daten der Rückhaltmessungen in DMF mit Bengal-Rosa (RB / 1017 g mol^{-1}) und Unisolv Blue (SB / 322 g mol^{-1}) als Farbstoff von Dünnschichtkompositmembranen aus reinem mit AEMA modifiziertem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 μm und 1 μm sowie eine variable Bestrahlungszeit von null, fünf und 30 Minuten.

	Rückhalt [%]	
	DMF (SB)	DMF (RB)
24 Gew.% AEMA - 10 μm (0 min UV)	-	-
24 Gew.% AEMA - 1 μm (5 min UV)	0	0
24 Gew.% AEMA - 10 μm (5 min UV)	5	37
24 Gew.% AEMA - 1 μm (30 min UV)	36	52
24 Gew.% AEMA - 10 μm (30 min UV)	60	97

6. Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit richtet sich nicht nach der Struktur des Ergebnisteils, da bei vielen Erklärungen zwischen den verschiedenen Versuchen und Ergebnissen gewechselt und verglichen werden muss. Des Weiteren werden auf triviale Erklärungen, wie zum Beispiel die Stabilitätsunterschiede zwischen degradierten und langmolekularen Polymeren verzichtet. Schwerpunkte in der Diskussion sollen auf die Überlegungen und Ergebnisse zur Modifizierung des Polyimids, auf die Eigenschaften der Rakellösung und ihre Auswirkungen sowie auf die Auswirkung der UV-Bestrahlung hinsichtlich der Membranleistung unter Gesichtspunkten des Transportmodells gelegt werden.

6.1 Modifizierung des Polyimids (Lenzing P84®)

Das eigentliche Vorhaben das Polyimid zu modifizieren, indem eine zusätzliche Seitengruppe ohne Degradierung des Grundpolymers eingefügt wird, konnte in dieser Arbeit nicht realisiert werden. Jedoch wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichem Erfolg unternommen, um die Kettenbrüche bei einer Reaktion mit einem primären Amin zu unterdrücken. Diese Versuche und ein Erklärungsansatz der Degradierung sollen hier diskutiert werden.

Der erste Angriff der Modifizierungsreaktion ist bekannt und läuft spontan ab. Dabei wird der Imidring geöffnet und zwei Amidbindungen entstehen (s. Abbildung 50). Es ist ebenso aus der Peptidchemie bekannt, dass die aus der Kondensationsreaktion einer Carbonsäure mit einem Amin resultierende Amidbindung chemisch und thermisch äußerst stabil ist.^[69] Polyamide werden wegen ihrer hervorragenden Festigkeit und Zähigkeit oft als Konstruktionswerkstoffe und für Metallüberzüge verwendet.^[70] Zudem kommt ihre gute chemische Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln hinzu. Trotz dieser Stabilität erfolgt ein zweiter Angriff während der Modifizierung und erzeugt einen Kettenbruch und erneut ein stabiles Amid sowie ein primäres Amin (s. Abbildung 37). Das Zwischenprodukt der Modifizierungsreaktion (s. Abbildung 50) besitzt bei genauerer Betrachtung jedoch zwei unterschiedliche Amidbindungen. Zum einen besitzt das Zwischenprodukt ein aromatisches Amid, welches das Rückgrat des

Polymers darstellt und zum anderen ein aliphatisches Amid, welches die neue Seitengruppe am Polymer bindet (s. Abbildung 50).

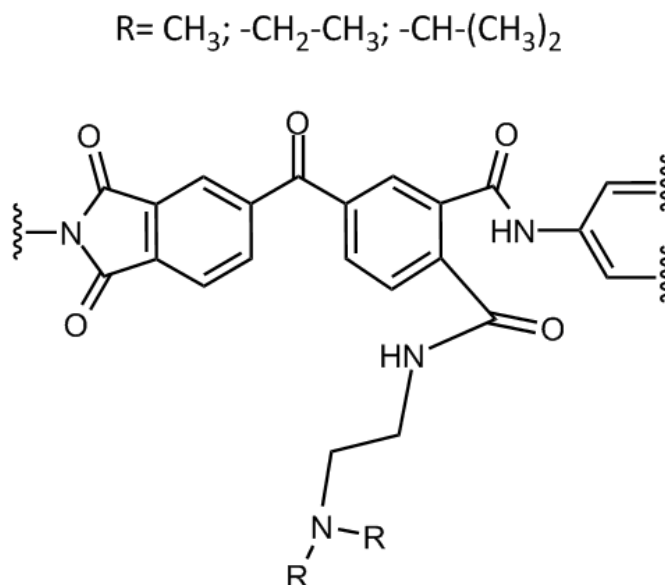


Abbildung 50: Zwischenprodukt bei der Modifizierung vor einem weiteren Angriff eines primären Amins, welcher zum Kettenbruch führt.

Durch diesen Unterschied könnte die chemische Stabilität bzw. die Dissoziationsenergie der N-C Bindung der beiden Amide verschieden und somit der ausschlaggebende Punkt für die Kettenbrüche sein. Trotz einer größeren Mesomeriestabilisierung des aromatischen Amids berechneten Marochkin und Dorofeeva eine geringere Dissoziationsenergie für das Selbige im Vergleich zu den aliphatischen Amidinen (s. Abbildung 51).^[71] Sie erklären dies mit einer Besetzung der anbindenden Orbitale vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs, verursacht durch die große Elektronendichte auf Grund der zwei aromatischen Ringe. Durch den starken Donor-Effekt der Aromaten ist die Elektronendichte am Stickstoff so groß, dass die anbindenden Orbitale besetzt werden. Dieses Ergebnis korreliert nach Marochkin und Dorofeeva auch mit den N-C Bindungslängen.^[71] Somit wäre das eine plausible Erklärung für die Kettenbruchreaktion des Polyimids. Die N-C Bindung des aromatischen Amids ist instabiler als die des aliphatischen Amids. Zudem erhöht die Kettendegradierung des Polymers die Freiheitsgrade bzw. die „Unordnung“ des Systems und damit verbunden die Entropie des Systems. Diese Triebkräfte können nicht einfach durch Änderungen der Reaktionsbedingungen unterdrückt werden.

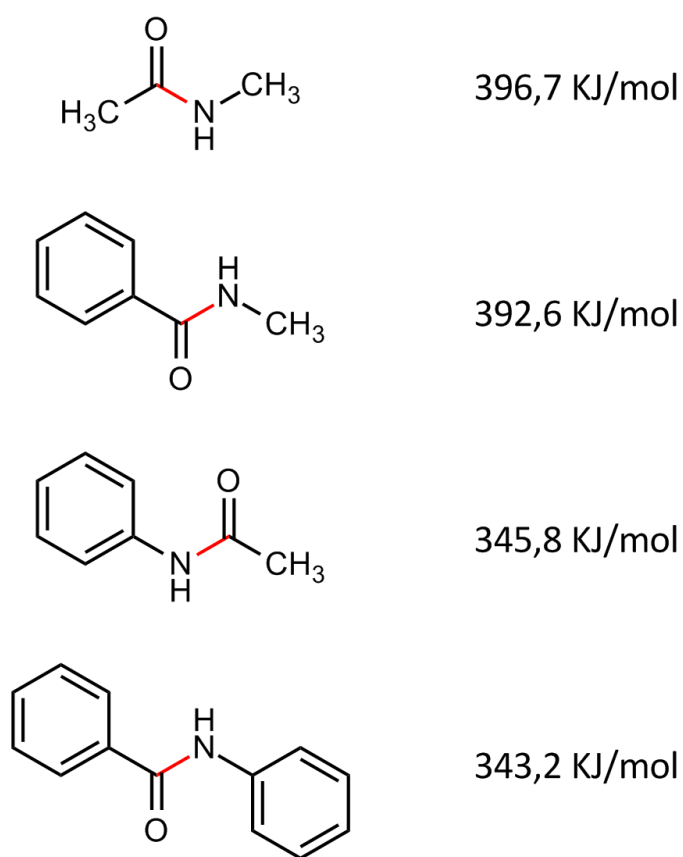


Abbildung 51: Vergleich der berechneten Dissoziationsenergien von mit dem Zwischenprodukt vergleichbaren Amidverbindungen in Bezug auf die Stabilitätsunterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Amiden. Werte aus ^[71].

Aus diesem Grund musste eine chemische Lösung des Problems gefunden werden. Eine Idee war, den zweiten Angriff des Amins durch größere Endgruppen über einen sterischen Effekt zu verhindern. Dabei sollte beim ersten Angriff eine neue Seitengruppe eingefügt werden, welche so groß ist, dass der zweite Angriff aus Gründen des Platzbedarfs nicht mehr möglich ist (s. Abbildung 52). Zudem sollte die UV-Reaktivität erhalten bleiben. Sechs Reagenzien wurden auf diesen Effekt hin untersucht (s. Abbildung 23).

In einer homogenen Reaktion konnte der gewünschte Effekt nicht verwirklicht werden (s. Tabelle 4). Bei jeder zweiten eingeführten Seitengruppe entsteht ein Kettenbruch. Dies lässt sich durch den Vergleich der theoretischen Molmasse, welche auf dieser Annahme basiert, mit den gemessenen Molmassen bestätigen. Die Molmassen stimmen

überein. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis basiert auf die größere Beweglichkeit der Polymerketten in einer Lösung. Die Ketten des gelösten Polymers können sich in der Lösung so gut bewegen und sind so weit voneinander entfernt, dass genügend Platz für beide Modifizierungsangriffe trotz größerer Seitengruppe vorhanden ist.

Bei einer heterogenen Reaktion jedoch konnte man Tendenzen hin zu einem sterischen Effekt erkennen (s. Tabelle 3). Bei der Verwendung des chemisch gleichen DIPEDA mit zwei großen Isopropylgruppen am tertiären Amin, erkennt man eine große Differenz zwischen der theoretischen Molmasse und der gemessenen bei annähernd gleichem Modifizierungsgrad. Die Molare Masse ist ca. 10000 g/mol größer als berechnet. Dies bedeutet, dass mehr Modifizierungs- als Kettenbruchreaktionen stattgefunden haben. Unter diesen Bedingungen deuten die Ergebnisse auf eine sterische Hemmung des zweiten Angriffs hin. Denn in nicht gelöster, sondern nur gequollener Form, liegen die Ketten noch so nah beieinander, dass mit steigendem sterischen Anspruch des Modifizierungsreagenz der zweite Angriff, welcher zum Kettenbruch führt, unterdrückt wird. Untermauert wird diese Behauptung beim Vergleich der Ergebnisse in verschiedenen Lösungsmitteln. In Toluol, welches eine höhere Affinität zum aromatischen Polyimid hat als Ethanol und somit das Polymer stärker quellen lässt, ist die Molare Masse tendenziell etwas geringer als in Ethanol. Denn bei einer Quellung vergrößert sich der Abstand zwischen den Polymerketten und ein wie oben beschriebener sterischer Effekt wird reduziert. Auch wenn diese Ergebnisse die gewünschten Tendenzen aufweisen, bringen sie keine Lösung des eigentlichen Problems.

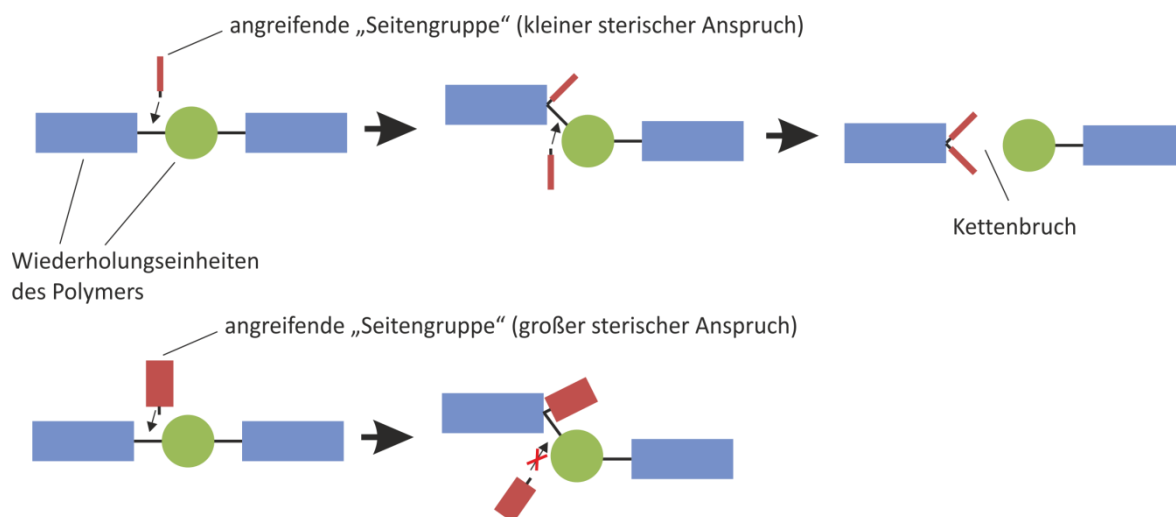


Abbildung 52: Schematische Darstellung zur Erklärung des sterischen Effekts. Rot = angreifendes Reagens; Blau und Grün = Wiederholungseinheiten des Polymers.

Da der zweite Angriff ein nukleophiler Angriff ist, sollte an das Problem über die Verwendung anderer Modifizierungsagenzien herangegangen werden. Dazu wurden das kommerziell erwerbliche AEMA und das in dieser Arbeit synthetisierte AEDAP verwendet. Die Idee dabei war, dass die Estergruppe in diesen Molekülen die Elektronendichte am angreifenden Stickstoff reduziert und so den nukleophilen Angriff hemmt. Mit Hilfe der „Millikan Approximation“ bzw. „Populationsanalysen“,^[72, 73] wurden für das DIPEDA und das synthetisierte AEDAP die Elektronendichten berechnet. Die Rechnungen wurden in der Theoretischen Chemie der Universität Duisburg-Essen von Dr. habil. Holger Somnitz durchgeführt und zeigten, dass bei dem Diamin mit einer eingeführten Estergruppe, der angreifende Stickstoff eine reduzierte Elektronendichte von 10 % besitzt (s. Abbildung 53). Diese Reduzierung der Elektronendichte zeigt Auswirkung. Selbst bei homogenen Reaktionsbedingungen, bei denen kein sterischer Effekt zu erwarten ist, erzielt man mit diesen Reagenzien Modifizierungsgrade von ca. 50 % bei einem Molmassenunterschied zwischen Theorie und Praxis von über 10000 g/mol. Dies bedeutet, wie vorher schon erklärt, dass mehr Modifizierungsreaktionen als Kettenbruchreaktionen aufgetreten sind.

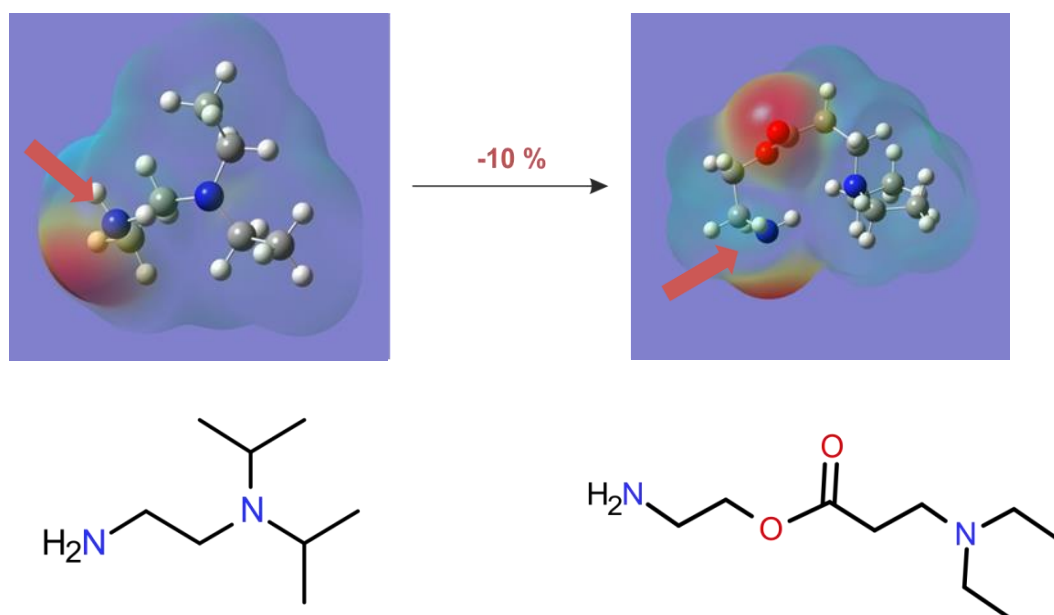


Abbildung 53: Vergleich der berechneten Elektronendichten an den primären Aminen (blau / s. Pfeil) der Modifizierungsreaktanden mit Hilfe der dargestellten Elektronensphären aus der „Populationsanalyse“.

Generell sind die Ideen erfolgreich umgesetzt worden. Die Veränderungen zeigten die Wirkungen, welche beabsichtigt waren. Jedoch waren die Effekte nicht so stark wie erhofft. Somit konnten die modifizierten Polymere nicht einzeln, wie gewünscht, sondern nur in einem Polymerblend für die Herstellung von Membranen eingesetzt werden. Eine positive Ausnahme ist das homogen mit AEMA modifizierte Polyimid bei der Anwendung im Bereich der Dünnschichtkompositmembranherstellung. Hier kann das modifizierte Polymer einzeln verwendet werden (s. Kapitel 5.5.1). Dies wäre ohne die hier umgesetzten Ideen nicht möglich gewesen. Somit kann die Arbeit in Bezug auf die Unterdrückung der Kettenbruchreaktion als erfolgreich angesehen werden.

6.2 Reaktivität der Rakellösungen unter UV-Bestrahlung

Ein sehr interessantes Thema in dieser Arbeit ist die Reaktivität der Rakellösungen unter UV-Bestrahlung bezogen auf die verwendeten Lösungsmittel und Additive. Es soll zunächst eine Betrachtung der Lösungsmittelleffekte erfolgen. Anschließend werden die Effekte der Additive diskutiert.

Wie in Diagramm 2 gezeigt wird, besitzt die reine PI-Rakellösung aus Lenzing P84® schon ohne Additive unter UV-Bestrahlung eine vernetzende Eigenschaft. Dabei reagiert die

Methylgruppe am Aromaten mit der Benzophenongruppe.^[20, 74] Vergleicht man die Zeit, die die Rakellösungen aus NMP oder DMF benötigen, um den Gelpunkt zu erreichen, so fällt auf, dass die Rakellösung aus NMP und Polyimid den Gelpunkt schneller erreicht. Somit baut das NMP-PI-System schneller ein polymeres Netzwerk auf. Dies kann durch einen bildlichen Ansatz verdeutlicht werden. Ein perfekt gelöstes Polymer liegt in einer verdünnten Lösung als einzelne Polymerkette in einem sogenannten „Random-Knäuel“ vor und überlappt die sphärischen Volumen der anderen Ketten nicht.^[17] In diesem Zustand wäre es den Seitengruppen unter UV-Bestrahlung nur möglich intramolekulare Reaktionen oder Vernetzungen auszuführen. Erhöht man nun die Konzentration des Polymers zu einer hoch viskosen Lösung, überlappen sich diese Sphären nun und es ist den reaktiven Seitengruppen möglich, nicht nur intra- sondern auch intermolekulare Vernetzungen durchzuführen (s. Abbildung 54). Diese Vernetzungen sind wichtig, um ein stabiles polymeres Netzwerk auszubilden.

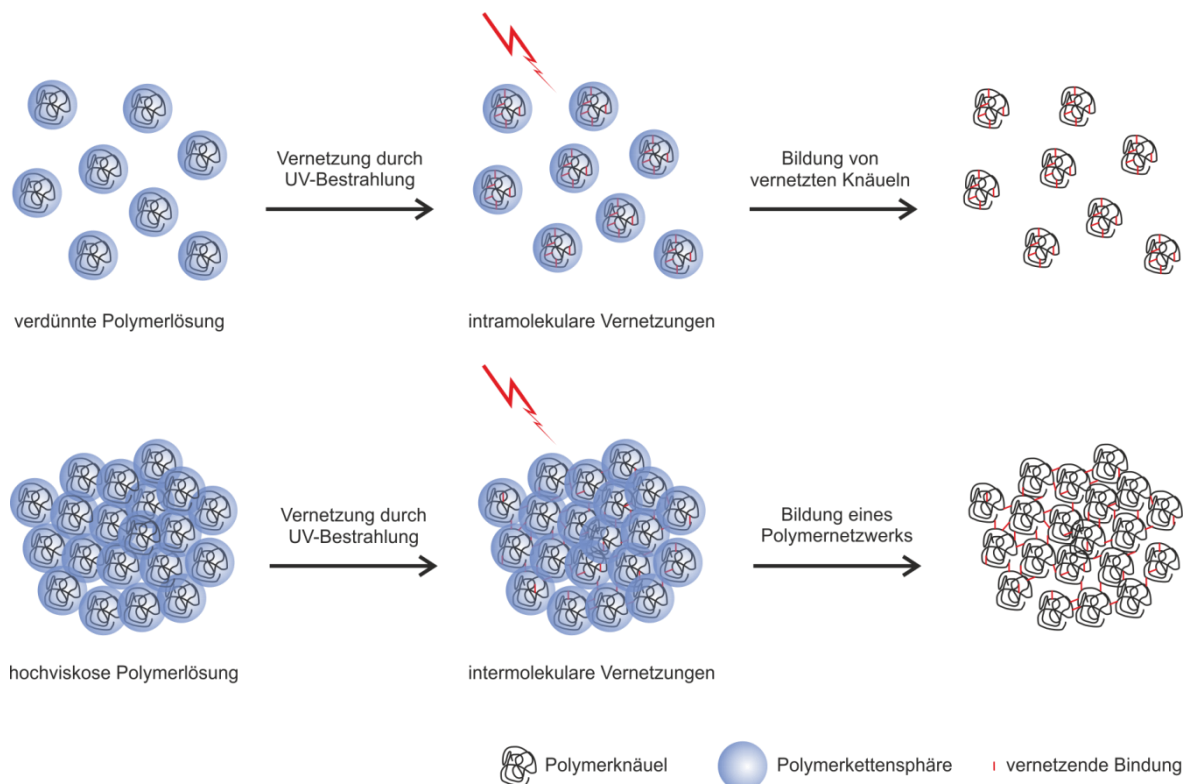


Abbildung 54: Schematische und vereinfachte Darstellung einer Vernetzungsreaktion bei verdünnter und hochkonzentrierter Polymerlösung zur Verdeutlichung ihrer Auswirkung auf das Polymernetzwerk.

Betrachtet man nun die beiden Rakellösungen bei gleicher Polymerkonzentration, so überlappen die Polymerkettensphären sich in einem guten Lösungsmittel, da die Polymerketten besser solvatisiert sind, stärker als in einem weniger guten Lösungsmittel.

Damit kann das gut gelöste Polymer in NMP, welches im Vergleich zu DMF, das bessere Lösungsmittel ist (s. Tabelle 10), in der gleichen Zeit mehr intermolekulare Vernetzungen ausbilden als in dem Lösungsmittel DMF. Als Bemerkung soll hier noch erwähnt werden, dass das Polyimid sich trotzdem schneller in DMF löst, da die Viskosität des NMPs viel größer ist (0,85 mPa·s zu 1,65 mPa·s) und deswegen oftmals fälschlicherweise als besseres Lösungsmittel beschrieben wird.

Betrachtet man nun weiter das Diagramm 2, so fällt auf, dass mit steigendem Dioxangehalt der Gelpunkt immer später erreicht wird. Auch dieser Effekt kann erklärt werden. Zur Veranschaulichung ein Beispiel: Es ist bekannt, dass das Polyalanin in Wasser vollständig solvatisiert ist und keine α -Helix aufweist. Mischt man nun Dioxan in diese Lösung und erhöht nach und nach die Konzentration des Dioxans, so bildet das Polyalanin immer mehr α -Helices. Wasser hat die Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und kann so das Polyalanin gut lösen. Durch Zugabe des Dioxans werden immer weniger Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut und die α -Helix bildet sich.^[75] Vergleichbar ist dies mit dem Polyimid. Das gute Lösungsmittel öffnet die dichte Knäuelstruktur des Polyimids, so dass die Polymerkettensphären sich überlappen können. Wird nun ein Nicht-Lösungsmittel hinzugefügt, welches keine Affinität zum Polymer hat, so „schrumpfen“ die Polymerknäuel und die Überlappung der Polymerketten ist immer weniger gegeben. Das hat wiederum zur Folge, dass weniger intermolekulare Vernetzungen ausgebildet werden. Der Gelpunkt wird später erreicht. Die Lösung ist weniger reaktiv.

Vergleicht man nun die Additive, so kann eine Reaktivitätsreihenfolge der Polymerblends- bzw. Rakellösungen festgelegt werden, ausgehend vom Reaktivsten: 3 % AEMA > 1 % AEMA > 3 % DIPEDA-vk > 1 % DIPEDA-vk \approx Lenzing P84® > 1 % DIPEDA > 3 % DIPEDA (s. Diagramm 3). Ausgangspunkt der Diskussion ist die reine Lenzing P84® Rakellösung. Mischt man zu dieser Polymerlösung 1 % oder mehr mit DIPEDA modifiziertes Polyimid ohne es zu verkappen, so wird mit steigendem Anteil des Additivs die Reaktivität immer geringer. Eine Erklärung wäre, dass nach der ersten Addition des modifizierten Polyimids an das ursprüngliche Polyimid, die zweite Vernetzergruppe durch die nun um sie liegenden Polymerketten abgeschirmt wird. Dies wurde im Rahmen einer Masterarbeit^[76] durch eine einfache MM2 Moleküldynamiksimulation

überprüft. Es zeigte sich, dass sich sowohl die beiden Enden der Polymerkette, als auch der Kettenrest des Additivs frei um die noch der Vernetzungsreaktion zur Verfügung stehenden DIPEDA-Gruppe bewegen. Bei der einfachen Simulation sind sehr viele Konformationen des Moleküls möglich. Zur Veranschaulichung werden jedoch nur die offenste und die kompakteste Struktur gezeigt (s. Abbildung 55).

Es ist gut zu erkennen, dass die vernetzende Gruppe auch in der offensten Struktur an einer sterisch ungünstigen Stelle liegt. Eine Polymerkette könnte sich in dieser Struktur nur von oben nähern, um von der reaktiven Gruppe ein Wasserstoffradikal abzuspalten. In der kompaktesten Molekülstruktur ist die vernetzende Gruppe in der Kette des Additivs sozusagen „engerollt“. Um sie zu erreichen, müsste eine benachbarte Polymerkette sich zunächst von oben rechts in die geformte Schlaufe hinein bewegen (s. Abbildung 55). Die NH_2 -Gruppe dagegen liegt ganz frei am äußersten Rand. Somit können mehr als die Hälfte der Vernetzergruppen der Additive nicht inter- sondern eher intramolekular reagieren. Zusätzlich können die freien primären Amingruppen mit einer weiteren Polymerkette reagieren und so als „Abstandshalter“ dienen oder im schlimmsten Fall einen Kettenbruch auslösen. Durch diese Betrachtung wird klar, warum die Rakellösung mit dem mit DIPEDA modifizierten unverkappten Polyimid die geringste Reaktivität besitzt.

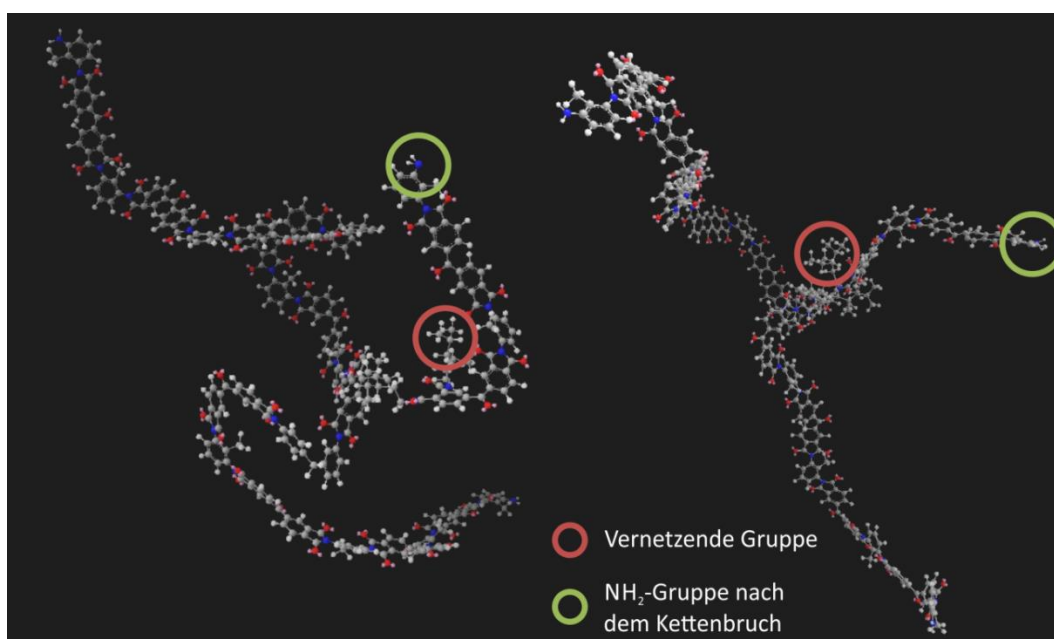


Abbildung 55: Zwei Konformationen des Polyimids nach der ersten Addition des modifizierten Polyimids mit DIPEDA erzeugt durch eine MM2 Moleküldynamiksimulation; links = offenste Struktur; rechts = kompakteste Struktur.^[76]

Betrachtet man nun die Bilder bzw. Strukturen der MM2-Simulation und stellt sich vor, dass bei der verkappten Version des modifizierten Polyimids anstatt der freien NH_2 -Gruppe eine weitere Vernetzergruppe vorhanden ist, so erhöht sich die intermolekulare Vernetzungswahrscheinlichkeit wieder. Dies würde sich mit den experimentellen Daten belegen lassen. Der einprozentige Anteil des verkappten Polymers gleicht den negativen Effekt aus und die Reaktivität ist wieder gleich der Lenzing P84® Lösung. Bei der Erhöhung des Additivanteils in der Lösung steigt die Reaktivität, da nun mehr Gruppen vorhanden sind, um ein intermolekulares Polymernetzwerk aufzubauen.

Zum Schluss soll noch die sehr hohe Reaktivität der Rakellösung bestehend aus dem mit AEMA modifizierten Polyimid, diskutiert werden. Zum einen hat das AEMA über die vorhandene Doppelbindung viele Möglichkeiten eine vernetzende Reaktion auszuführen und ist somit an sich schon reaktiver als die anderen in dieser Arbeit verwendeten Modifizierungsreagenzien. Zum anderen ist jedoch auch zu beachten, dass dieses modifizierte Polymer eine um den Faktor 10 größere Molmasse als die anderen modifizierten Polymere besitzt. Zudem kommt noch eine höhere Modifizierungsdichte bezogen auf die einzelne Polymerkette hinzu. Durch die größeren Molmassen ist es einfacher ein polymeres Netzwerk aufzubauen, da die molekulare Grundlage für das Polymernetzwerk schon vorliegt und nicht noch aufgebaut werden muss. Hinzu kommt, dass die längeren Polymerketten auch die Überlappung der Polymerkettensphären erhöht, wodurch die Ausbildung von intermolekularen Vernetzungen unterstützt wird. Des Weiteren stehen bei der gleichen Anzahl an Molekülen mehr reaktive Gruppen zur Verfügung um eine Vernetzungsreaktion auszuführen. In Summe führt dies zu einer schnelleren Ausbildung eines polymeren Netzwerkes und zum schnelleren Erreichen des Gelpunktes.

6.3 Asymmetrische Membranen

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der asymmetrischen Membranen diskutiert werden. Um eine funktionierende Membran herzustellen, sind die Punkte wie zum Beispiel die Morphologie der Membran und damit verbunden das Verhalten einer Membran unter Druckbelastung, die Quellung der selektiven Schicht und somit der Rückhalt und die

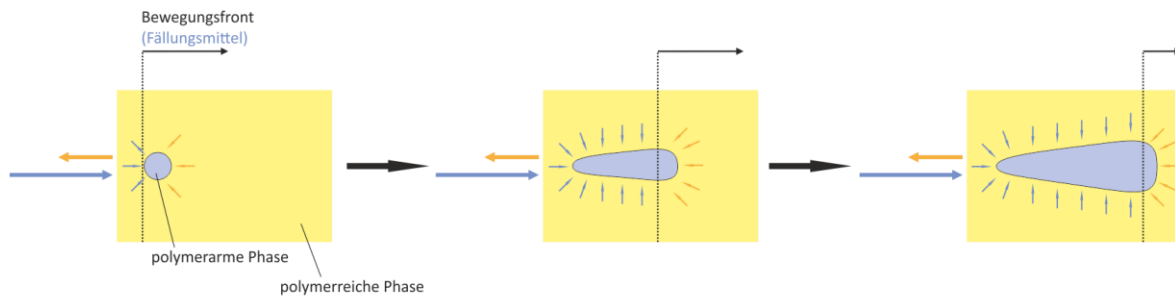
Permeabilität, aber auch das Langzeitverhalten, die mechanische Stabilität und die Reproduzierbarkeit von großer Bedeutung.

6.3.1 Einfluss der Rakellösung auf die Membranmorphologie

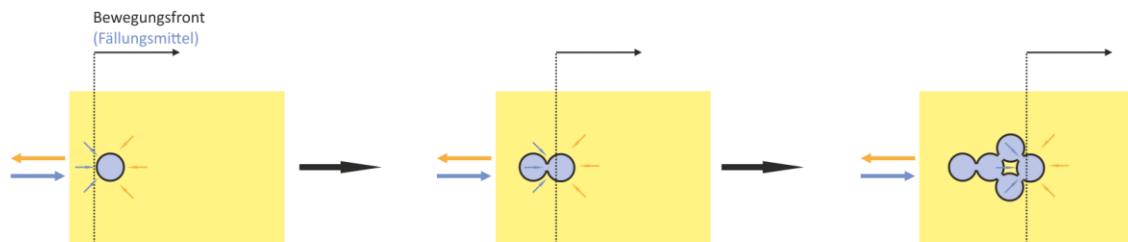
Generell ist festzustellen, dass mit höherer Polymerkonzentration in der Rakellösung die Schwammstruktur im Querschnitt einfacher zu erzielen ist und die Bildung von „Macro Voids“ unterdrückt wird. Es stellte sich heraus, dass eine Polymerkonzentration von 24 Gew.% für eine Reduzierung der „Macro Voids“ in der Membranmorphologie ohne Zuhilfenahme von Dioxan am besten geeignet ist.

Zur Erklärung dieser Beobachtung soll zuerst die Bildung von „Macro Voids“ erklärt werden. Bei einer Membranfällung bilden sich durch einen Lösungsmittelaustausch eine polymerarme Phase, welche nach Beendigung des Fällungsprozesses die Poren formiert und eine polymerreiche Phase, welche die Membranstruktur darstellt. „Macro Voids“ werden gebildet, wenn bei der Fällung einer Membran das Fällungsmittel schneller in den Polymerfilm hinein diffundiert als das Lösungsmittel raus und die Keimwände der polymerarmen Phasen deformierbar sind. Bei einer sehr schnellen Fällungsfront können in den Fällungskeimen Drücke in einer Größenordnung von 100 bar auftreten. Dabei ist der lokale osmotische Druck die Haupttriebkraft.^[77, 78] Durch diese hohen Drücke werden die Wände der polymerarmen Phasen deformiert und bilden so tropfenähnliche Hohlräume. Dieser Effekt wird durch ein sehr bewegliches Polymer-Lösungsmittel-System (z.B. geringe Viskosität) und durch dünne bzw. instabile Keimwände (z.B. wenige Polymerkettenverschlaufungen oder keine Vernetzung der Ketten) unterstützt (s. Abbildung 56 oben).

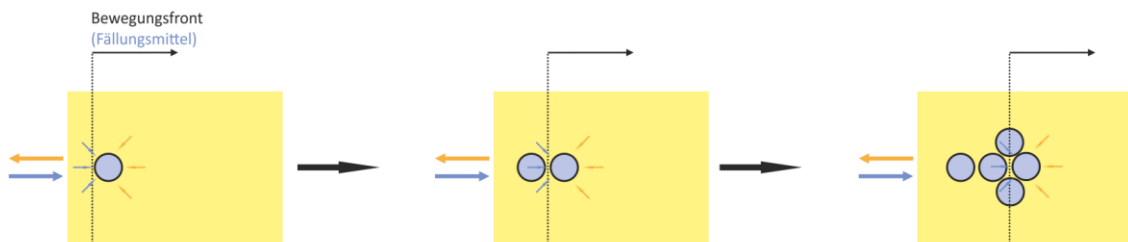
Schneller Fällungsmittelfluss mit hoher Beweglichkeit des Systems



Verlangsamter Fällungsmittelfluss mit reduzierter Beweglichkeit des Systems



Verlangsamter Fällungsmittelfluss mit Gelierung des Systems



← Lösungsmittel → Fällungsmittel

Abbildung 56: Schematische Darstellung zur Bildung der Membranmorphologie bezogen auf die Entstehung von „Macro Voids“, einer Schwammstruktur und geschlossenen Hohlräumen.

Durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration in der Rakellösung und somit eine Reduzierung der Beweglichkeit des Systems, kann die Bildung von „Macro Voids“ unterdrückt werden. Denn durch die resultierende erhöhte Viskosität der Polymerlösung wird der Fällungsmittelfluss verlangsamt. Gleichzeitig werden die Keimwände der polymerarmen Phasen gestärkt, sodass die Deformierung derselben kaum noch möglich ist. Es bilden sich viele sehr kleine Hohlräume, welche durch das nachströmende Fällungsmittel bzw. durch den lokalen Druck geöffnet werden und so weitere kleine Hohlräume bilden mit denen sie nun verbunden sind. Im Gesamten entsteht dadurch eine offenporige Schwammstruktur (s. Abbildung 56 mittig).

Mit einem hohen Anteil an Dioxan in der Rakellösung kann die Polymerkonzentration auch bis auf 21 Gew.% heruntergesetzt werden, um eine Schwammstruktur als überwiegende Morphologie der Membran zu erhalten. Jedoch wurde in dieser Arbeit aus Gründen der Vergleichbarkeit hauptsächlich eine Polymerkonzentration von 24 Gew.% verwendet.

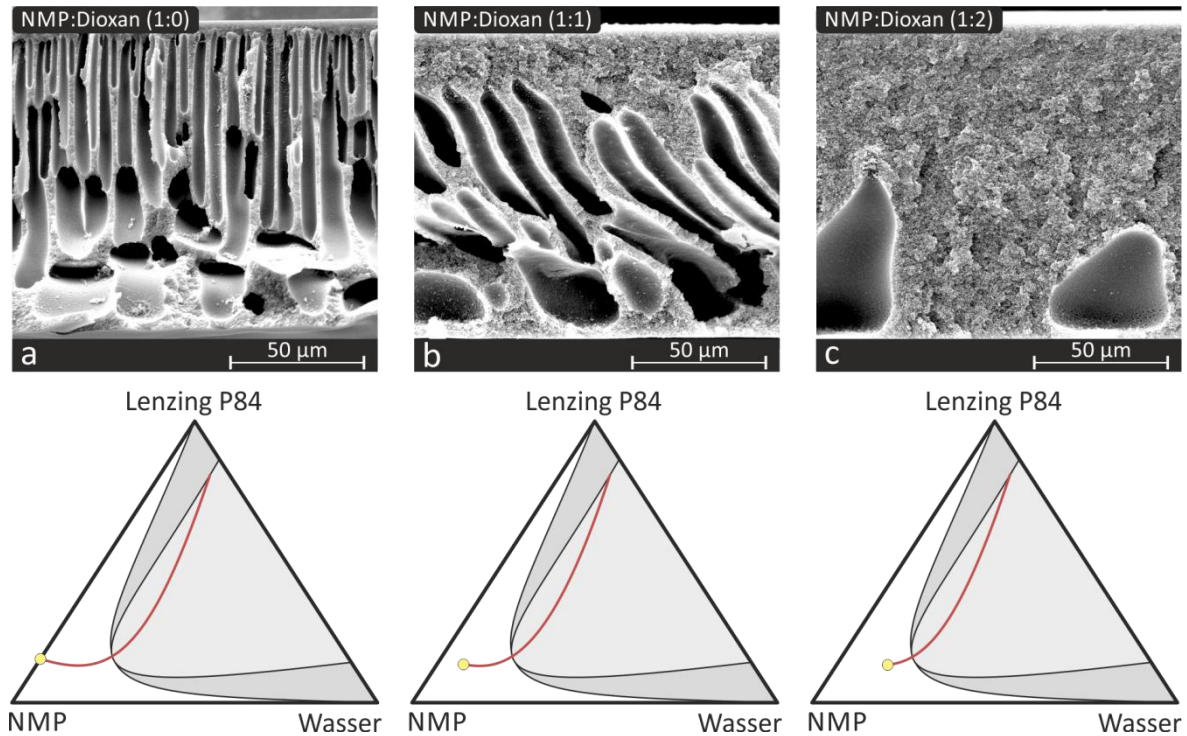


Abbildung 57: REM-Bilder von Membranen aus dem Ergebnisteil, welche unter Variation des Dioxangehalts in der Rakellösung hergestellt wurden, mit erklärenden Phasendiagrammen. Im Phasendiagramm wird Dioxan als wasserähnliches Medium angesehen.

Der Effekt des Dioxans lässt sich, wie schon in den Grundlagen (s. Kapitel 2.2.1) angesprochen, über den Fällungsablauf erklären. Zur Veranschaulichung soll hier aber noch die Abbildung 57 dienen. Mit steigendem Dioxangehalt startet das System näher an der Zweiphasengrenze. Dadurch erzeugt man eine spinodale Entmischung bzw. eine sehr schnelle Fällung, wodurch eine sehr dichte obere Schicht ausbildet wird, da die Polymerketten sofort fixiert werden und keine Hohlräume bzw. Poren durch Umorientierung bilden können. Der weitere Lösungsmittelaustausch wird dadurch verlangsamt, was die Entstehung einer Schwammstruktur zur Folge hat. Zudem kommt noch, dass das Dioxan in den 20 Sekunden vor der Fällung verdampfen kann und so die Polymerkonzentration an der Oberfläche des gerakelten Polymerfilms erhöht. Dieser Effekt bewirkt eine noch dichtere obere Schicht der Membran. Durch die insgesamt

dichtere Membran wird der Fluss verringert, jedoch wird auch auf Grund der dichteren selektiven Schicht der Rückhalt erhöht.^[1, 31, 32, 68]

Diese Ergebnisse an sich sind nicht neu, sondern beruhen auf Arbeiten von den Arbeitsgruppen Livingston und Vankelecom.^[31, 40, 79] Neu in dieser Arbeit ist jedoch der Zusatz eines modifizierten Polyimids als Additiv, welches später UV-vernetzt werden soll (s. Kapitel 6.3.2). Zunächst ist es aber wichtig, den Einfluss des Additivs auf die Membran ohne Vernetzungsschritt zu erkennen und zu verstehen. Tendenziell ist bei Zugabe der Additive aus modifiziertem Polyimid eine Erhöhung der Permeabilität und eine Erniedrigung des Rückhalts zu erkennen (vgl. Diagramm 11 und 15). Durch die Beobachtungen bei der Fällung lassen sich diese nicht gewünschten Effekte erklären. Nach Ablösung der gefällten Membran von der Glasplatte befinden sich auf der Glasplatte sehr feine gelbe Partikel, welche nach Analyse mit der NMR-Spektroskopie hauptsächlich den Additiven zugeordnet werden können (s. Spektrum im Anhang). Dies bedeutet, dass ohne Bestrahlung der Rakellösung einige der durch die Modifizierung degradierten Polymere bzw. Additive aus der Membran im Bildungsprozess „herausgespült“ werden und dabei die Membran offener gestaltet wird. Zudem kann man sich vorstellen, dass durch den Zusatz der kleineren Additive die Keimwände der polymerarmen Phasen destabilisieren. Diese Kombination kann auch der Grund für die bei genauerer Betrachtung festzustellende etwas rauere Membranoberfläche im Vergleich zu der Oberfläche ohne Additive sein (vgl. Abbildung 43a mit 45a). Jedoch ist auch der Einfluss der Viskositätssteigerung durch den zusätzlichen Anteil Polymer in der Rakellösung zu erkennen. Durch die Erhöhung der Viskosität wird der Fällungsprozess verlangsamt und somit die Bildung einer Schwammstruktur gefördert. Trotz vorhandenen „Macro Voids“ erkennt man im Vergleich von Abbildung 41a mit Abbildung 42a eine stärkere Ausprägung der Schwammstruktur bei der Membran mit Additiv. Jedoch ist hierbei zu erwähnen, dass der ansteigende Schwammstrukturanteil nicht immer einwandfrei und eindeutig reproduziert werden kann.

6.3.2 Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Membranmorphologie

Das Kernthema dieser Arbeit ist die Herstellung von Membranen über die Verwendung der UV-Bestrahlung. Die Versuche zeigten, dass die UV-Bestrahlung fast immer einen sehr großen Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften der Membranen hat. Besonders sieht man dies an der Veränderung der Morphologie der Membranen. Diese soll hier nun unter Berücksichtigung der Bestrahlung diskutiert werden. Erklärungen zu den Veränderungen sind zum Teil schwierig zu belegen, sollen aber hier dargestellt werden.

Zuerst einmal soll nochmals erwähnt werden, dass eine UV-Bestrahlung nach der Membranfällung keinen Einfluss auf die Porenstruktur der Membran hat. Dies ist einleuchtend, da die Membran ihre Porenstruktur beim Fällungsprozess erhält und danach feststeht. Dies ist ein ähnliches Prinzip wie bei der chemischen Vernetzung, welche in der Literatur mit verschiedenen Variationen beschrieben wird.^[1, 9, 38, 42]

Soll jedoch die UV-Bestrahlung einen Einfluss auf die Porenstruktur bzw. Membranmorphologie haben, muss diese vor der Fällung bestrahlt werden.^[49] Somit wurden Membranen hergestellt aus reinem Polyimid Lenzing P84® mit einem Polymeranteil von 24 Gew.% unter variierender UV-Bestrahlungszeit vor der Fällung. Mit steigender Bestrahlungszeit bis zu 30 Sekunden erkennt man einen steigenden Anteil an Schwammstruktur (s. Abbildung 42). Wie in den Kapiteln 2.2.1 und 6.3.1 schon beschrieben, kommt dieser Effekt durch einen verlangsamten Lösungsmittelaustausch zustande. Dies bedeutet wiederum, dass durch die UV-Bestrahlung ein Parameter geändert wird, welcher genau das bewirkt. Denkbar ist ein leichtes Verdampfen des Lösungsmittels auf der Oberfläche der Rakellösung, wodurch dort eine höhere Polymerkonzentration erzeugt wird und so eine dichtere Schicht entsteht. Im weiteren Fällungsprozess würde diese den Lösungsmittelaustausch verlangsamen. Die Vernetzungsreaktionen dürfen jedoch auch nicht vernachlässigt werden. Es wäre denkbar, dass über die Vernetzungsreaktion ein polymeres noch gelöstes Netzwerk aufgebaut wird. Dieses ist nun durch Erhöhung der Molmasse nicht mehr so gut löslich und würde schneller ausfallen, was ebenso eine dichtere obere Schicht erzeugen würde. Die Frage ist nun: „Welcher Effekt dominiert in dieser Versuchsreihe?“ Betrachtet man den weiteren Verlauf der Struktur bei steigender UV-Bestrahlung, wird diese abrupt bei 40 Sekunden Bestrahlungszeit wieder offener bis hin zu einer offenen chaotischen

Struktur. Dies kann so einfach mit den beiden skizzierten Erklärungsansätzen nicht beschrieben werden. Betrachtet man zusätzlich nun noch die Oberflächenbeschaffenheit der Membranen, fällt einem auf, dass bei einer Bestrahlungszeit von 20 Sekunden die glatteste Membranoberfläche entsteht (s. Abbildung 43). Dies ist nicht direkt analog zum Querschnitt, bei dem mit einer Bestrahlungszeit von 30 Sekunden die am stärksten ausgeprägte Schwammstruktur entsteht. Somit deutet dies auf eine Überlappung mehrerer Effekte hin. Anfänglich, bis zu einer Bestrahlungszeit von 20 Sekunden, ist der Effekt des verdampfenden Lösungsmittels dominierend und erzeugt dadurch eine immer glattere und dichtere Oberfläche. Währenddessen entsteht auch ein polymeres Netzwerk. Dieses polymere Netzwerk wird jedoch ab einer Bestrahlungszeit von 30 Sekunden dominierender und verdichtet die Oberfläche noch mehr. Jedoch ist durch das Fehlen eines Vernetzers eine intramolekulare Vernetzung bevorzugt und es bilden sich dadurch vernetzte Polymerknäuel. Beim Fällen der Membran erzeugen diese Knäuel kleine kompakte Polymerpartikel, wodurch die Oberfläche jetzt schon rauer wirkt, obwohl das verdampfende Lösungsmittel und die vorkommenden intermolekularen Vernetzungen die obere Schicht dichter werden lassen, was eine stärkere Ausprägung der Schwammstruktur zur Folge hat. Durch die intramolekularen Vernetzungen werden, aufgrund der dadurch resultierenden schlechteren Mobilität der Polymerketten, diese noch dominierender und erzeugen dadurch immer weitere vernetzte Knäuel. Die Oberfläche wird noch rauer und dadurch an einigen Stellen offener, was zur Folge hat, dass wieder vermehrt „Macro Voids“ auftauchen. Bei einer noch längeren Bestrahlung könnten, ohne zusätzliche Vernetzer, zu den Knäuelbildungen noch Kettenbrüche über die UV-Bestrahlung hinzukommen,^[49] über welche die extrem offenen und chaotischen Strukturen sich erklären ließen.

Wenn dieser Erklärungsansatz stimmt, müsste durch Zusatz eines Vernetzermoleküls, was das modifizierte Polyimid im Grunde ist, dieser Trend verändert werden. Betrachtet man dazu zuerst Abbildung 44, fällt einem auf, dass sich auf den ersten Blick der Trend in Bezug auf die Schwammstruktur nur wenig verändert hat, außer bei einer Bestrahlungszeit von einer Minute. Insgesamt ist der Anteil an Schwammstruktur bei den bestrahlten Membranen gestiegen, was auf eine stärkere Verdichtung der oberen Schicht hindeutet. Bei genauerem Hinschauen ist die Schwammstruktur jedoch nun bei

20 Sekunden Bestrahlungszeit dominierend und nicht mehr bei 30 Sekunden wie zuvor. Zudem zeigten die Oberflächen der Membranen alle eine insgesamt glattere Struktur, wobei die glatteste Oberfläche wieder bei 20 Sekunden Bestrahlungsdauer erzielt wird (s. Abbildung 45). Diese Ergebnisse bedeuten, dass die intermolekulare Vernetzung schon beim Start der Bestrahlung dominierend ist. Hinzu könnte noch der Effekt des verdampfenden Lösungsmittels kommen. Nun stellt sich die Frage: „Wenn dies so ist, warum nimmt ab einer Bestrahlungszeit von 30 Sekunden die Schwammstruktur wieder ab?“ Dies lässt sich durch die Oberflächenbeschaffenheit erklären. Durch das immer ausgeprägtere polymere Netzwerk wird die oberste Schicht immer dichter, aber durch den steigenden Vernetzungsgrad auch spröder. Beim Fällen der Membran treten nun über die gesamte Oberfläche durch Schrumpfungsprozesse Spannungen auf. Diese Spannungen kombiniert mit der steigenden Sprödigkeit des Polymers, erzeugen immer größere Risse auf der Oberfläche, welche sehr gut in Abbildung 45 zu sehen sind. Diese verhindern den verlangsamten Fällungsprozess und es bilden sich erneut „Macro Voids“. Abgesehen von den Rissen ist, wie es durch den Erklärungsvorschlag erwartet wird, auch bei langer Bestrahlungszeit eine sehr glatte und dichte Oberfläche zu erkennen. Deshalb erhält man bei einer Bestrahlungszeit von einer Minute auch keine so offene und chaotische Membranstruktur wie ohne Zusatz von Vernetzer.

Ein anderer, kaum zu erklärender Effekt kann in Abbildung 46 c, f und i im Vergleich zur Abbildung 46 b, e und h beobachtet werden. Die Bilder b, e und h können analog zu oben erklärt werden. Jedoch bei der Verwendung des mit AEMA modifizierten Polymers, welches eine Doppelbindung besitzt, taucht eine sehr unerwartete Struktur auf. Zunächst einmal weist sie keine „Macro Voids“ auf, sondern ist sehr gleichmäßig, jedoch immer noch asymmetrisch. Bei einem näheren Blick fällt die sehr spezielle Struktur auf. Die Membran besteht aus vielen kleinen Hohlräumen, welche nach unten hin immer kleiner werden. Ein Versuch, dies zu erklären, wäre die Betrachtung der Reaktivität und der Vernetzungsreaktion. Wie die Rheologiemessungen in Kapitel 5.2.3 zeigen, ist die hier zu besprechende Rakellösung die reaktivste. Zudem sind mehrere Reaktionswege durch die Doppelbindung vorstellbar. Wie aus der Literatur bekannt, werden Doppelbindungen gerne zur Polymerisation verwendet, da sie durch die Erzeugung eines Radikals leicht eine Kettenreaktion auslösen können.^[17, 18] Zieht man diese in Betracht,

könnte durch die UV-Bestrahlung ein tiefes in die Membran reichendes polymeres Netzwerk entstehen. Als Folge dessen sind die Polymerketten nicht mehr so beweglich und das Polymer-Lösungsmittel-System ist eher geliert und ähnelt einem Gel. Wie in Kapitel 6.3.1 bei der Erklärung zur Entstehung der „Macro Voids“, bilden sich beim Start der Phasenseparation durch den Lösungsmittelaustausch kleine Fällungskeimen. Durch das vernetzte und gelierte System ist der Fällungsprozess verlangsamt und bewirkt eine Reduzierung des lokalen Druckes in den Fällungskeimen der polymerarmen Phase. Zudem sind die Keimwände durch die Vernetzung sehr stabil und können nur in geringem Maße deformiert werden. Durch das weitere Nachströmen des Fällungsmittels in das vernetzte System und durch die sehr stabilen Keimwände, welche sich mit dem reduzierten lokalen Druck nicht öffnen lassen, wird der nur wenig deformierte Keim fixiert. So könnten die für sich geschlossenen Hohlräume entstehen (s. Abbildung 56 unten). Durch den weiteren Lösungsmittelaustausch durch die geschlossenen Keimwände entstehen immer weitere Fällungskeime, welche durch den immer langsamer werdenden Lösungsmittelaustausch auch kleiner werden (vgl. Abbildung 46c).

6.3.3 Trennleistung der Membranen

Die Trennleistung einer Membran kann nicht nur über ihren Rückhalt definiert werden, sondern die Kombination aus Rückhalt, Permeabilität und Langzeitverhalten ist entscheidend. Eine Membran die einen sehr guten Rückhalt besitzt, jedoch nur einen geringen Fluss, ist nicht so leistungsfähig wie eine Membran, bei der beides hoch ist. Zudem muss eine Membran diese Eigenschaften noch über eine lange Zeit konstant halten, damit man von einer wirklich sehr guten Membran sprechen kann. Es ist natürlich keine Frage, dass allein zwischen den Parametern Rückhalt und Permeabilität ein Konfliktpunkt liegt. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit hergestellten Membranen hinsichtlich ihrer Leistungsparameter diskutiert und erklärt werden. Zum Schluss wird ein Vergleich zu kommerziellen Membranen angestellt.

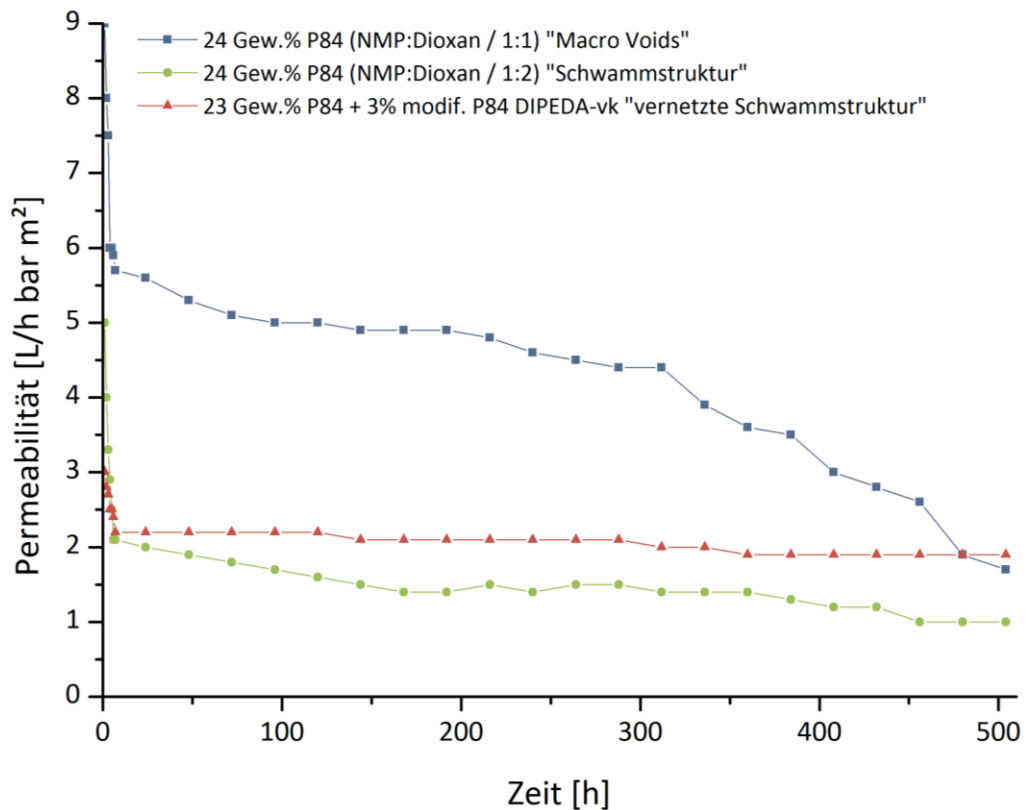


Diagramm 20: Daten der Langzeitpermeabilitätsmessung am Beispiel Toluol der verschieden hergestellten Membranen mit Hauptaugenmerk auf der Membranmorphologie.

Betrachtet man das Verhalten der nutzbaren Fällungsmembranen in dieser Arbeit, so kann gesagt werden, dass alle Membranen in den ersten 24 Stunden eine starke Reduzierung der Permeabilität aufwiesen, was auf eine Komprimierung der Struktur hinweist. Membranen mit einer Schwammstruktur als dominierende Morphologie zeigten nach den ersten 24 Stunden, bei den Langzeittests, einen relativ konstanten Fluss bzw. keine starke Reduzierung des Flusses mehr (s. Diagramm 20). Jedoch muss bei den Membranen mit einer Schwammstruktur noch zwischen der Herstellungsart unterschieden werden. Die Membranen mit einer Schwammstruktur, erzeugt durch einen Anteil Dioxan in der Rakellösung, wiesen über die gesamte Messungszeit eine geringe jedoch stetige Reduzierung der Permeabilität auf. Membranen, welche jedoch über die UV-Bestrahlung ihre Schwammstruktur erhielten zeigten so gut wie keine Reduzierung der Permeabilität. Dies bedeutet, dass durch die Photovernetzung die Membranen weniger komprimierbar werden und somit eine druckstabilere Morphologie besitzen. Bei Membranen mit einer offenen Fingerporenstruktur waren die Anfangswerte des Flusses sehr hoch, jedoch nahmen diese über die nächsten Tage schnell ab und lagen dann teilweise zum Ende der Langzeitmessung unter denen mit

einer Schwammstruktur (s. Diagramm 20). Dies bedeutet, dass die untere Struktur der Membran bei einer offenen Fingerporenstruktur stark komprimiert wird und damit einen größeren Widerstand gegen den Lösungsmittelfluss aufbaut. Mit Sicht auf die Leistung dieser Membranen kann nur von einer Verschlechterung die Rede sein, da der Rückhalt, welcher nur sporadisch gemessen wurde, sich nicht verbesserte (80% - 85% Rückhalt). Deswegen wurden in dieser Arbeit immer Membranen mit einer kompletten Schwammstruktur angestrebt.

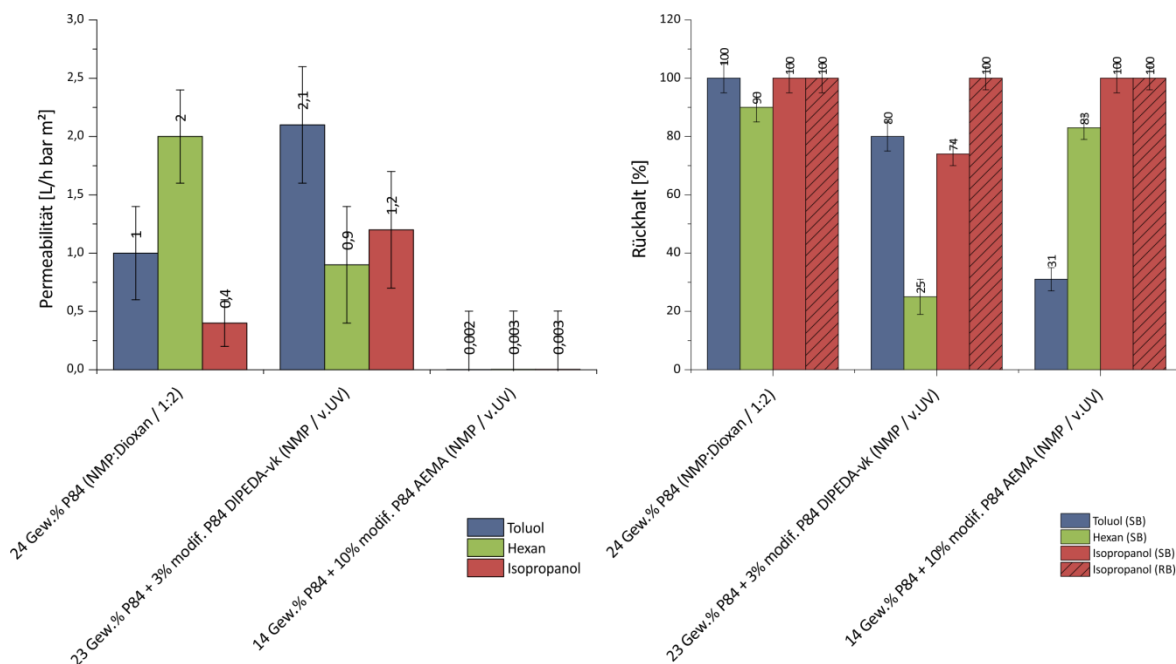


Diagramm 21: Zusammenfassung der Ergebnisse der drei besten Membranen aus dem Ergebnissteil in Bezug auf den Rückhalt (Bestwerte nach 10 Tagen) und die Permeabilität (Langzeitmessungen).

Für den Vergleich der Fällungsmembranen sind in Diagramm 21 die Ergebnisse der drei besten Membranen aus dem Ergebnissteil nochmal zusammengestellt. Den besten Rückhalt mit einem hohen Fluss erhält man durch die Verwendung von Dioxan in der Rakellösung. Konkurrenzfähig zu dieser Membran ist die aus dem Polymerblend, mit DIPEDA modifiziertem Polyimid als Additiv, hergestellte und vor der Fällung bestrahlte Membran. Beide erhalten, wie in dieser Arbeit schon öfters erklärt, durch zwei unterschiedliche Einflüsse (Dioxan vs. UV-Bestrahlung) eine dichte selektive Schicht sowie eine schwammstrukturdominierende Morphologie. Bei den Langzeitmessungen stellte sich heraus, dass die bestrahlte Membran kaum eine Komprimierung erfuhr und dies absolut reproduzierbar ist. Bei der „Dioxan“-Membran hingegen wird oft noch nach zwei Wochen eine Komprimierung der Membran beobachtet, wobei dies nicht immer

reproduzierbar ist. Wenn dieser Effekt jedoch zu beobachten ist, verändern sich die Eigenschaften in Bezug auf den Rückhalt so, dass die beiden Membranen nach einiger Zeit vergleichbar sind. Dies gilt besonders für den Rückhalt in Hexan. Somit sinkt während der Zeit der Rückhalt der mit Dioxan hergestellten Membran. Dies könnte man mit einem Beladungseffekt erklären. Zunächst wird der Farbstoff in der Membranstruktur adsorbiert, bis nach einiger Zeit die Maximalbeladung erreicht ist und ein Anstieg vom Farbstoff im Permeat zu messen ist. Danach wird der „wahre“ Rückhalt der selektiven Schicht erreicht. Dies lässt sich bei der Beobachtung der Membranen bestätigen. Die „Dioxan“-Membranen sind nach der Messung gefärbt und nur mit sehr viel Lösungsmittel wieder zu entfärben. Wohingegen die bestrahlten Membranen immer noch ihre ursprüngliche Farbe aufweisen (s. Abbildung 58).

Der hier beschriebene „Tiefenfilter“ bzw. „Adsorber“-Effekt könnte durch kleinste Defekte auf der Membran Oberfläche erklärt werden, welche auf Grund der Komprimierung hervorgerufen wurden. Dadurch wird die selektive Schicht beschädigt und der Rückhalt sinkt. Zur Veranschaulichung sind im Anhang (s. Kapitel 9.5.4) REM-Bilder (s. Abbildung 65) anderer Membranen, jedoch mit dem hier beschriebenen Defekt beigelegt. Die dichte Struktur hat nun eine reduzierte selektive Funktion sowie eine Funktion ähnlich dem eines Tiefenfilters.

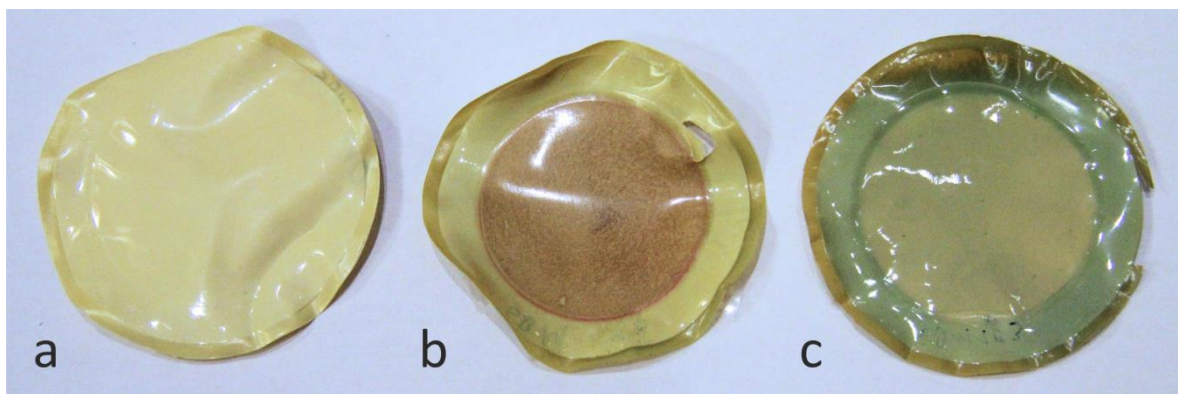


Abbildung 58: Bilder von Membranen nach einer Langzeitvermessung. Sie wurden anschließend in Ethanol gespült und dann an der Luft getrocknet; a = 20 s bestrahlte Membran mit modifiziertem Lenzing P84® (DIPEDA); b (in Bengal Rosa) und c (in Unisol Blue) = Membran aus Lenzing P84® hergestellt durch eine Polymerlösung mit NMP und Dioxan (1:2).

Somit kann die Leistung der Membranen nur differenziert beurteilt werden. Anfänglich zeigt die mit Dioxan hergestellte Membran eine höhere Leistung, da mehr reines Lösungsmittel erhalten wird. Jedoch ist es für die Industrie wichtig, dass eine Membran

lange Standzeiten aufweist. Mit dem oben erklärten Effekt der Komprimierung ist dies jedoch nicht der Fall und so hätte auf längere Zeit gesehen die bestrahlte Membran eine höhere Leistung. Hinzu kommt die für diesen Effekt bessere Reproduzierbarkeit der bestrahlten Membran. Zur Vervollständigung soll die bestrahlte Membran mit dem modifizierten Polyimid (AEMA) noch angesprochen werden. In diesem Fall ist die Betrachtung sehr eindeutig, da die Membran eine sehr geringe Permeabilität aufweist und somit nicht in den zuvor diskutierten Leistungsbereich fällt.

Zum Schluss sollen die beiden besten Membranen mit denen aus der Industrie verglichen werden (s. Diagramm 22). Dazu wurden zwei Flachmembranen von der Firma Evonik über den Projektpartner FVT der TU Dortmund zur Verfügung gestellt und in der neuen NF-Anlage (s. Kapitel 5.6) analog zu den anderen Membranen vermessen. Es handelt sich hierbei um die Starmem® (aus dem Polyimid Matrimid®) und die Duramem® (cross-linked Lenzing P84®).

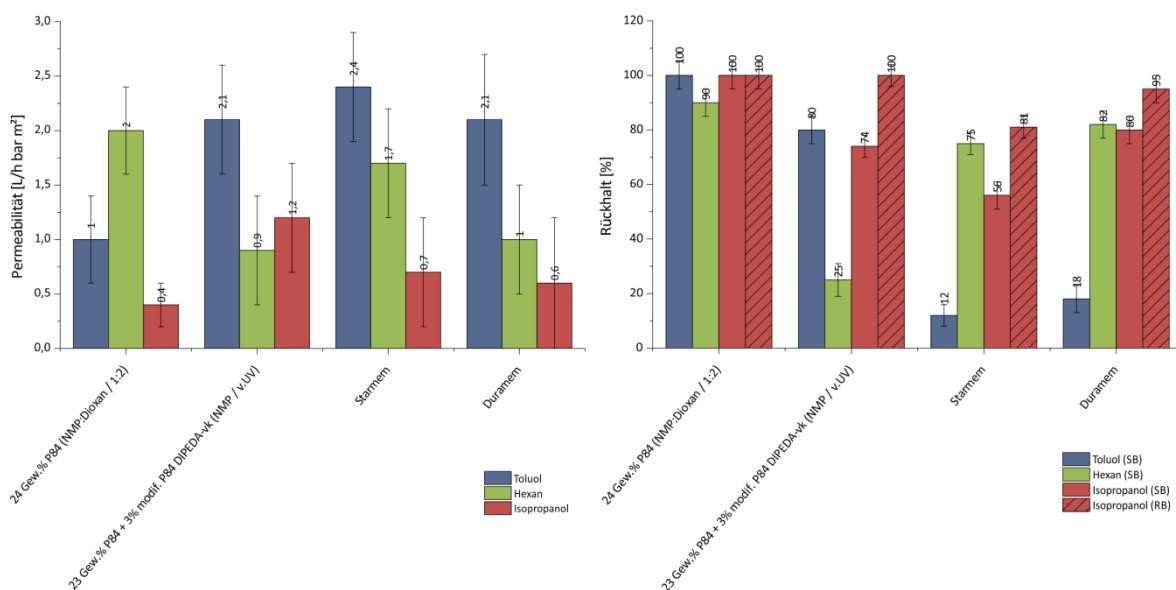


Diagramm 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der in dieser Arbeit hergestellten Membranen in Bezug auf Permeabilitäten und Rückhalten im Vergleich zu industriellen Membranen für die NIPS-Membranen.

Zunächst lässt sich feststellen, dass die in dieser Arbeit mit Dioxan hergestellte Membran bessere Rückhalte und vergleichbare Permeabilitäten in Bezug auf die industriellen Membranen aufweist. Große Unterschiede treten nur beim Lösungsmittel Toluol auf. Dort besitzt die in dieser Arbeit hergestellte Membran wohl einen kleineren jedoch noch akzeptablen Fluss kombiniert mit einem maximalen Rückhalt. Dort können die industriellen Membranen nicht mithalten. Bei der alternativen Herstellung mit UV-

Bestrahlung kann dies nicht so pauschal ausgedrückt werden. Dort besitzen die industriellen Membranen eine bessere Leistung in Hexan jedoch nicht in Toluol und Isopropanol. Somit ist die selbst hergestellte Membran über UV-Bestrahlung eine sehr gute Alternative für die Lösungsmittel Toluol und Isopropanol. Zudem wiesen auch die industriellen Membranen einen wie oben beschriebenen Komprimierungseffekt auf, gleich dem der Membran mit einer Schwammstruktur erzeugt durch Dioxananteile in der Rakellösung. Die Erklärung dieser hier aufgezählten Unterschiede ist schwierig bzw. nicht möglich, da man nicht genau weiß, wie die Membranen im industriellen Maßstab hergestellt werden in Bezug auf Modifizierungen, Rakellösungen oder Additive. Zudem wird für die Membran „Starmem®“ das Polyimid „Matrimid®“ verwendet, welches andere Quellungseigenschaften besitzt als das Polyimid „Lenzing P84®“. Diese müssten zuvor untersucht werden.

6.4 Dünnschichtkompositmembranen

Als alternativer Herstellungsprozess wurde die „Verdampfungsinduzierte Phasenseparation“ verwendet, bei der durch das verdampfende Lösungsmittel eine dünne polymere selektive Schicht erzeugt wurde. Das hat den Vorteil, dass bei einer UV-Bestrahlung die Möglichkeit besteht, den gesamten Querschnitt des Polymerfilms durch zu bestrahlen. Dadurch konnten komplett lösungsmittelstabile Membranen produziert werden. Die bestrahlten und unbestrahlten Membranen werden im Folgenden diskutiert.

6.4.1 Einfluss der Rakellösung auf die Polymerfilmeigenschaften

Der Einfluss der Rakellösung ist bei diesem Typ von Membranen im Vergleich zu den Fällungsmembranen nicht so groß, da die Makro-Morphologie der dichten Polymerfilme immer dieselbe ist. Wichtig jedoch ist der Polymeranteil in diesen Rakellösungen. Mit diesem Parameter kann die Dicke der Membran bei der gleichen Rakelhöhe einfach und sehr fein variiert werden. Somit kann dieser Parameter auch als Feineinstellung verstanden werden. Durch einen höheren Anteil an Polymer in der Polymerlösung bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels auch ein etwas dickerer Polymerfilm zurück. Dies

ist trivial. Jedoch bestimmt der Polymergehalt der Rakellösung auch die Stabilität des Polymerfilms. Durch eine höhere Anzahl an Polymerketten in dem gleichen Volumen treten mehr Verschleifungen der Ketten auf, welche beim Verdampfen des Lösungsmittels fixiert werden und so einen stabileren Film entstehen lassen, obwohl es sich chemisch um dasselbe Polymer handelt. Dies spielt bei sehr kurzkettigen Polymeren jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Ein zweiter Punkt ist die Handhabbarkeit der Rakellösung. Bei einer zu dünnflüssigen Polymerlösung ist es nicht möglich eine defektfreie und homogene Membran herzustellen. Die Lösung zerläuft und fließt an einigen Stellen zusammen. Bei einer Viskosität unter 3 Pa·s ist sogar ein Eindringen in die Trägermembran möglich, wodurch die Membran dicht wird. Zu zähflüssig ($> 30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) darf sie jedoch auch nicht sein, da sonst das Rakeln nicht mehr zügig möglich ist und das Polymer nicht mehr die Unebenheiten der Stützmembran komplett ausfüllen kann. Dies hätte zur Folge, dass eine feste Anhaftung des Polymerfilms auf der Stützmembran nicht mehr zu gewährleisten wäre. Es stellte sich heraus, dass eine Viskosität zwischen 15 Pa·s und 25 Pa·s der Rakellösung am besten geeignet ist.

6.4.2 Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Membraneigenschaften

Der Einfluss der UV-Bestrahlung auf die Membraneigenschaft ist klar und eindeutig zu erklären. Da es keine morphologischen Effekte bei dieser Herstellungsart gibt, kann man nur die Stabilität des Polymerfilms betrachten. Durch die UV-Bestrahlung und dadurch, dass alle verwendeten Polymerarten unter UV-Bestrahlung Vernetzungsreaktionen ausführen, werden die Polymerfilme auf der Stützmembran stabiler. Jedoch ist auch hier die Polymerkonzentration zu beachten. Unter einer Polymerkonzentration von ca. 18 Gew.% konnten Inhomogenität und eine Destabilisierung der Filme nach Bestrahlung beobachtet werden. Dies ist der Fall, da durch die gute Löslichkeit des Polymers, seine kürzeren Polymerketten und durch die geringe Konzentration des Polymers in der Lösung, die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten geringer wird und so die intramolekulare Vernetzung zunimmt. Dies hat zur Folge, dass mehr kleine vernetzte Polymerknäuel gebildet werden, welche bei Verdampfung des Lösungsmittels

agglomerieren und Inhomogenität hervorrufen können. Zudem kann der Effekt des Kettenbruches bei verdünnten Polymerlösungen unter UV-Bestrahlung eventuell zunehmen. Da in dieser Arbeit jedoch nur mit hochkonzentrierten Polymerlösungen gearbeitet wurde, konnten diese Effekte nicht bei den Membranen sondern lediglich in den Vorversuchen beobachtet werden. Der stärkste Effekt konnte bei einem aus mit AEMA modifiziertem Polyimid hergestellten Polymerfilm beobachtet werden. Ohne Bestrahlung ist der Film brüchig und mechanisch nicht stark zu belasten, was sich bei der Herstellung mit dem gleichen Polymer jedoch mit Bestrahlung ändert. Nach der Bestrahlung ist der Film mechanisch belastbar und bricht nicht. Dies kann über die sehr gute Reaktivität des Polymers und seine Eigenschaft, unter UV-Bestrahlung ein intermolekulares Netzwerk aufzubauen, erklärt werden.

6.4.3 Trennleistung der Membranen

Für den einfacheren Überblick sind in Diagramm 23 die zu vergleichenden Membranen nochmals aus dem Ergebnisteil zusammengefasst. Es ist klar zu erkennen, dass die Leistung, so wie sie in Kapitel 6.3.3 diskutiert und erklärt wurde, bei den Dünnschichtkompositmembranen schlechter ist. Aufgrund der Limitierung den Polymerfilm noch dünner herzustellen, war es nicht möglich, die Permeabilität heraufzusetzen. Der Rückhalt sollte bei einem dünneren Film gleich bleiben, da die Dichte des Films konstant bleibt. Bei den Dünnschichtkompositmembranen mit UV-Bestrahlung konnte mit den Lösungsmitteln Toluol, Hexan und Isopropanol kein Fluss gemessen werden. Somit kann zu diesem Zeitpunkt keine Bewertung bzw. Diskussion zu dem Einfluss der Barrierdicken und -dichten angestellt werden. Jedoch kann der sehr geringe Fluss bzw. fehlende Fluss bei dieser Art von Membranen erklärt werden. Bei diesen Membranen wird der Fluss über die Quellung der Polymerfilme und über ihre Dicke limitiert. Durch den sehr dichten Polymerfilm liegen die Polymerketten so dicht beieinander, dass der Reibungswiderstand zwischen Polymer und Lösungsmittel sehr hoch ist. Dieser Reibungswiderstand verringert die Triebkraft, um das Lösungsmittel durch die Membran permeieren zu lassen. Zudem verlängert die Dicke des Films den Diffusionsweg des Lösungsmittels durch den Film, wodurch der Fluss ebenso reduziert wird. Quillt aber nun der Polymerfilm der Membran in einem Lösungsmittel verringert sich der

Reibungswiderstand, da das freie Volumen zwischen den Polymerketten vergrößert und deren Beweglichkeit erhöht wird. Ein höherer Fluss kann erzielt werden. Durch eine Vernetzung der Polymerketten wird jedoch ein polymeres Netzwerk aufgebaut, welches die Flexibilität der Ketten und somit auch das freie Volumen bzw. die Quellung limitiert. In dieser Arbeit wird über die Vernetzung mittels UV-Bestrahlung die Quellung so stark gehemmt, dass kein Fluss zustande kommt. Bei den nicht bestrahlten Membranen jedoch reicht die Quellung des Polymerfilms aus, um den Reibungswiderstand so herabzusenken, dass ein geringer Fluss gemessen werden kann.

In DMF sieht dies anders aus. Die Quellung, wie man in Diagramm 8 erkennen kann ist um das zwei bis dreifache höher und somit ist die Triebkraft groß genug, um ein nutzbares freies Volumen zu erzeugen. Ein eindeutiger Effekt der UV-Bestrahlung kann in Diagramm 23 ebenso klar erkannt werden. Mit steigender Bestrahlungszeit, also mit steigendem polymerem Netzwerk, sinkt die Permeabilität und steigt der Rückhalt in DMF. Das Prinzip ist das Selbe. Durch die stärkere Vernetzung quillt der Polymerfilm nicht mehr so stark, der Reibungswiderstand ist größer und der Film bleibt dichter, wodurch die Permeabilität reduziert und der Rückhalt erhöht wird.

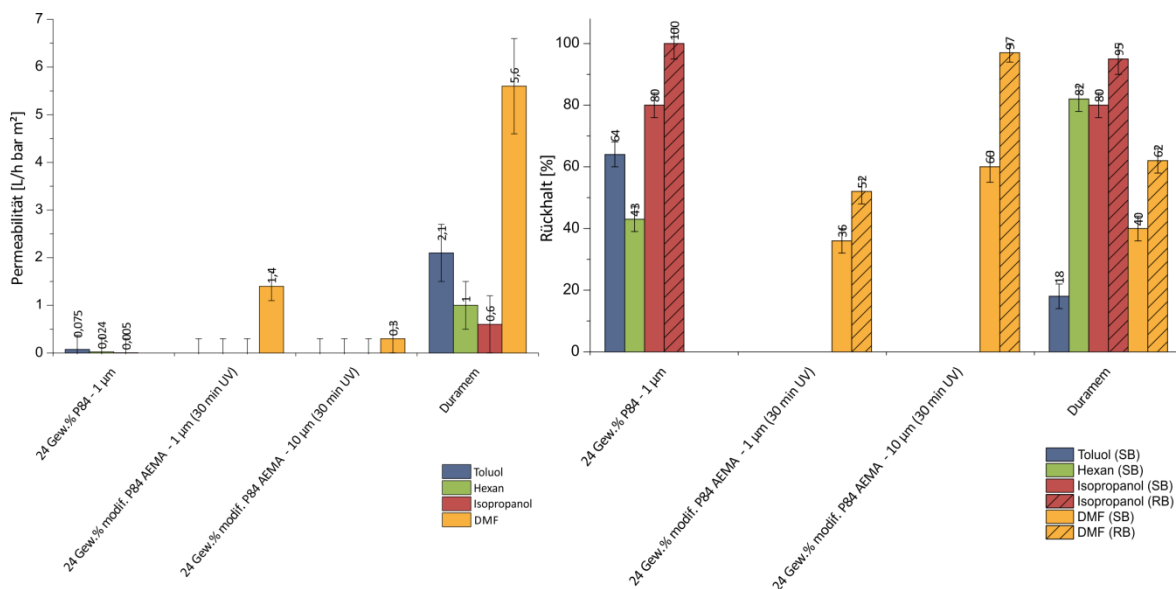


Diagramm 23: Zusammenfassung der Ergebnisse der in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichtkompositmembranen in Bezug auf Permeabilitäten und Rückhalte im Vergleich zu der industriellen Membran Duramem®.

Interessant ist der Vergleich zu der Konkurrenzmembran aus der Industrie, die wohl über fällungsinduzierte Phasenseparation hergestellt wurde, aber aus Gründen ihrer

Lösungsmittelstabilität in DMF mit den Dünnschichtkompositmembranen verglichen werden kann. Der große Unterschied zwischen diesen Membranen ist, dass die Industrielle in allen Lösungsmitteln einsetzbar ist. Die in dieser Arbeit hergestellten Membranen müssen für ein Lösungsmittel maßgeschneidert hergestellt werden. Dies ist generell kein Nachteil, sondern kann als Vorteil genutzt werden (s. Kapitel 7). Betrachtet man nun die Leistungen der Membranen in DMF, so ist die industrielle Membran in Bezug auf die Permeabilität im Vorteil. Beim Rückhalt muss sie sich jedoch der 30 Minuten bestrahlten Membran geschlagen geben. Insgesamt ist die Leistung der industriellen Membran größer, da sie einen viel höheren Fluss aufweist und dabei einen relativ guten Rückhalt besitzt. Dieser Rückhalt ist wohl geringer als bei der vergleichbaren Dünnschichtkompositmembran (s. Diagramm 23) könnte aber über eine Verstärkungskaskade auf einen ähnlichen Wert erhöht werden.^[78] Jedoch steckt in der Dünnschichtkompositmembran bei weiterer Optimierung ein großes Potenzial (s. Kapitel 7).

6.5 Permeabilität und Transportmodelle

Die Zuordnung einer lösungsmittelbeständigen NF-Membran zu einem in ihr ablaufenden Transportmodell ist ein komplexes Thema und wird in der Literatur von vielen Seiten angegangen und diskutiert. Eine Weise ist die computergestützte Simulation der Permeatflüsse, basierend auf vorhandenen Messergebnissen von verschiedenen Membranen und verschiedenen theoretischen Ansätzen.^[80] Eine andere Art der Diskussion ist die physikalisch-chemische Betrachtung,^[81] welche hier ansatzweise auf die Ergebnisse dieser Arbeit angewendet werden soll. Dazu werden drei Membranen aus dieser Arbeit mit anwendbaren Filtrationseigenschaften verwendet. Die Erste steht dabei für eine relativ offene Struktur, da sie aus einer Rakellösung mit Dioxananteil gefällt wurde. Die zweite Membran ist ebenso gefällt worden jedoch ohne Dioxan. Dafür wurde sie vor der Fällung mit einem Additiv über UV-Strahlung vernetzt. Diese steht für eine quellungsgehemmte selektive Schicht und wahrscheinlich dichtere Membran. Eine Dünnschichtkompositmembran, mit einer Filmdicke von 1 μm , wird als dritte Membran hinzugezogen. Sie besitzt keine Poren und steht deswegen für eine sehr dichte Membran.

Die Annahme ist, dass durch die immer dichter werdende selektive Schicht die Einflüsse, welche man dem Porenfluss-Modell (s. Kapitel 2.3.1) zuordnen würde, immer weiter verschwinden und die Eigenschaften, welche dem Lösungs-Diffusions-Modell zugeordnet werden, zunehmen. Um dies nachzuweisen, wurden die schon präsentierten Permeabilitätsergebnisse der drei Membranen gegen die Quellung des Polymers, die Viskosität und das Molare Volumen des Lösungsmittels aufgetragen (s. Diagramm 24). Nun wurde für jede Membran versucht eine lineare Abhängigkeit zu den drei Parametern festzustellen. Als Orientierung dafür soll das Bestimmtheitsmaß der Korrelationsgerade dienen. Die Quellungen stehen für die Dominanz des Lösungs-Diffusions-Modell, da die Quellung ein Parameter ist, welcher mit dem Lösungsverhalten zusammenhängt. Das Molare Volumen und die damit zusammenhängende Viskosität hingegen stehen für die Beschreibung eines konvektiven Flusses und somit für das Porenfluss-Modell.

Betrachtet man nun die Permeabilitäten aufgetragen gegen die Viskosität, so sollte für ein porendominierendes System eine Korrelation zu erkennen sein. In Diagramm 24 d, e und f ist nur für die ohne Vernetzung gefällte Membran eine Abhängigkeit zu erkennen ($R^2 = 0,857$). Dies passt zu der Annahme, dass diese Membran eine offenere Struktur besitzt und von einem Porenfluss dominiert wird. Die Auftragungen in Diagramm 24 e und f, welche die dichteren Membranen repräsentieren, weisen keine Korrelation ($R^2 = 0,358$; $R^2 = 0,324$) auf. Dasselbe Ergebnis gilt auch für die Auftragung gegen das Molare Volumen (s. Diagramm 24 g, h und i). Dort sind die Unterschiede sogar noch eindeutiger vergleicht man die Bestimmtheitsmaße von $R^2 = 0,964$ mit $R^2 = 0,086$ bzw. $R^2 = 0,091$. Dazu wiederum passend sind die Ergebnisse der Auftragung gegen die Quellung (s. Diagramm 24 a, b und c). Bei den zuvor als offenere Struktur deklarierten Membranen erkennt man überhaupt keine lineare Abhängigkeit ($R^2 = 0,003$). Auch bei der dichten bzw. bestrahlten Membran kann bei diesen Daten nicht direkt von einer linearen Abhängigkeit gesprochen werden, jedoch aber von einer signifikanten Zunahme dorthin. Es fällt zusätzlich auf, dass die Dünnschichtkompositmembran, bei der auf Grund ihrer Struktur (s. Abbildung 49) ausgegangen werden kann, dass sie keinen Porenfluss aufweist, relativ identisch zu der

bestrahlten Fällungsmembran ist. Dies würde die vorgenommene Einordnung bestätigen.

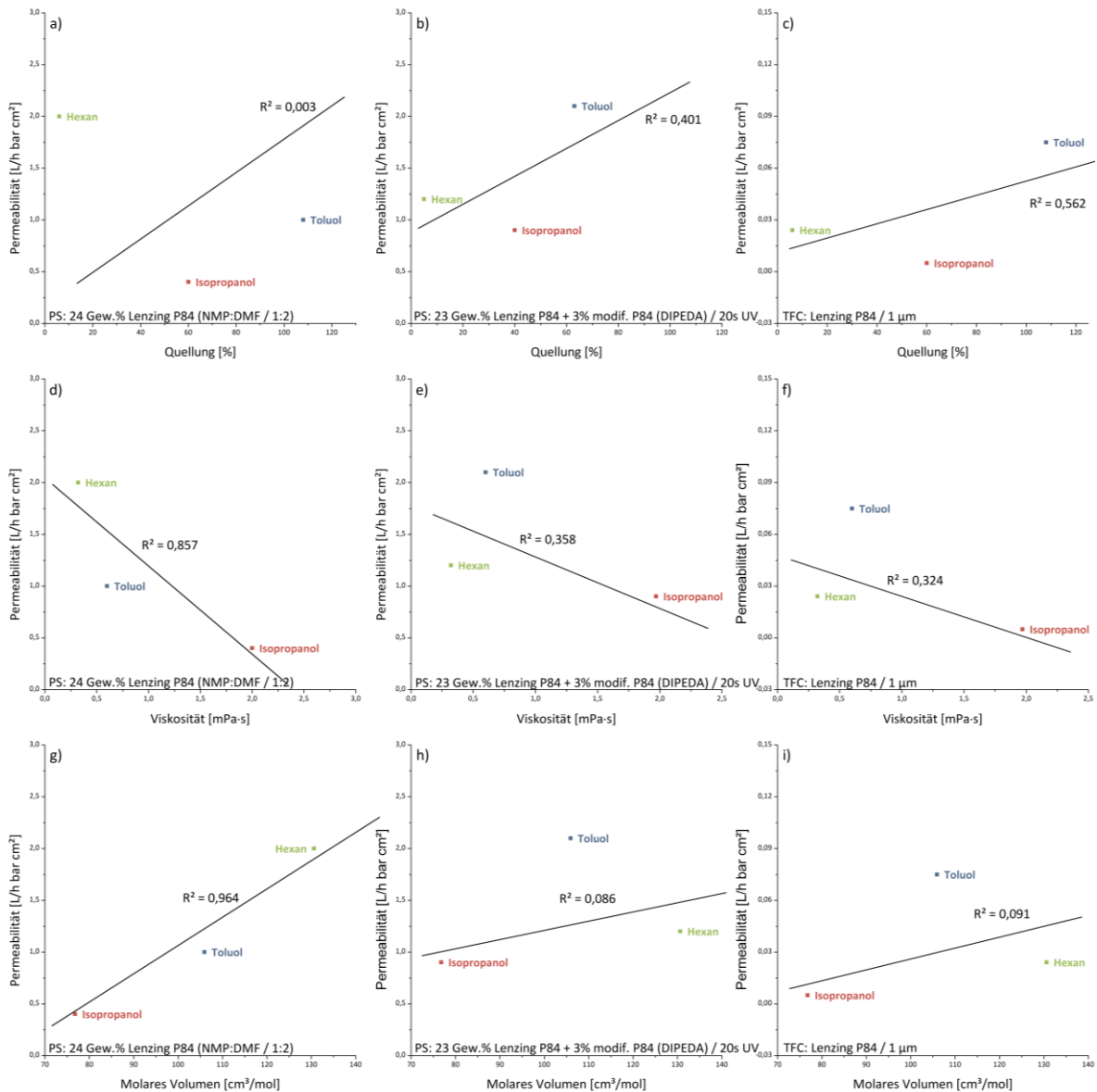


Diagramm 24: Auftragung der Permeabilitäten von einer Membran gefällt ohne Vernetzung (linke Spalte), gefällt mit Vernetzung (mittlere Spalte) und einer Dünnschichtkompositmembran ohne Vernetzung mit einer Filmdicke von 1 µm gegen das Molare Volumen des Lösungsmittels, die Viskosität des Lösungsmittels und gegen die Quellung in dem jeweiligen Lösungsmittel. PS = Phasenseparation; TFC = Dünnschichtkomposit.

Der Versuch zu beurteilen, welches Transportmodell bei den in dieser Arbeit hergestellten Membranen angewandt werden müsste, war somit relativ erfolgreich. Jedoch dürfen kritische Punkte nicht vernachlässigt werden. Dazu gehört zu allererst der Fehler dieser Abschätzung. Dadurch, dass in dieser Arbeit ein Schwerpunkt auf der Membranherstellung lag und nicht auf der Untersuchung des Transportmodells, sind für eine genaue Analyse zu wenige Lösungsmittel untersucht worden. Für die obigen

Auftragungen standen anhand der Ergebnisse nur drei vermessene Lösungsmittel zur Verfügung. Trotzdem zeigen sie Tendenzen, welche zur allgemeinen Theorie passen.

Ergänzend soll hier noch angemerkt werden, dass die Rückhaltwerte in dieser Diskussion nicht berücksichtigt werden können, da sie keine Korrelationen bzw. Tendenzen bei den in Diagramm 24 gezeigten Auftragungen aufweisen und somit für diese Diskussion gegenstandslos sind.

Tabelle 10: Überblick der Löslichkeitsparameter in Bezug auf die Affinität verschiedener Lösungsmittel zum Polyimid Lenzing P84®.^[80]

	δ_D	δ_P	δ_H	$\Delta\delta_{(S-P)}$
Polyimid P84®	17,5	13,3	7,97	
NMP	18,4	12,6	7,4	2,02
DMF	17,4	13,7	11,3	3,35
Dimethylsulfoxid	18,4	16,4	10,2	4,22
Aceton	15,6	11,7	4,1	5,67
THF	16,8	6,8	7,2	6,69
Ethylglykol	16	9,2	14,3	8,11
Isopropanol	15,1	6,1	17,6	12,94
Toluol	18	1,4	2	13,36
n-Hexan	14,7	0	0	16,49

Anhand den Auftragungen gegen die Quellung und Viskosität (s. Diagramm 24) kann man auch noch einen anderen Aspekt aufgreifen und damit einen Fehler genauer verifizieren. Die Quellungen in Isopropanol (s. Kapitel 5.3.2) würden einen größeren Fluss erwarten lassen besonders in Bezug auf die Quellung des Hexans. Hexan besitzt eine viel geringere Quellung. Der geringste Fluss, der jedoch zu messen war, gehörte zu Isopropanol. Die Löslichkeitsparameter, welche oft als Grundlage genommen werden, sagen sogar aus, dass die Affinität von Isopropanol im Vergleich zu Hexan und Toluol zum Polyimid Lenzing P84® die größte ist (s. Tabelle 10). Somit tauchen hier nicht so einfach erklärbare Differenzen auf, die die Diskussion um das anzuwendende Transportmodell für oNF-Membranen noch verkompliziert. Auf dieses Problem bzw. auf

diese Feststellung haben Vankelecom et al. im Jahr 2004 schon aufmerksam gemacht.^[81] Sie diskutierten ihre Ergebnisse so, dass der Einfluss der Viskosität auf den Fluss durch eine dichte Membran nicht zu vernachlässigen ist. Mit dieser Anregung kann man die erhaltenen Ergebnisse in dieser Arbeit auch erklären. Die Viskosität von Isopropanol ist sehr hoch gegenüber der der anderen Lösungsmittel (Isopropanol: 2,0 mPa·s; Toluol: 0,6 mPa·s; Hexan: 0,2 mPa·s) und besitzt somit einen größeren Reibungswiderstand in den freien Volumen zwischen den Polymerketten beim Fluss durch die selektive Membranschicht. Dieser Widerstand kann als Triebkraftverlust angesehen werden, sodass der Fluss geringer als erwartet ausfällt. Zudem ist der Übergang zwischen diffusem und konvektivem Fluss fließend. Durch die Quellung steigt das freie Volumen in der selektiven Schicht, wodurch der konvektive Fluss zunehmen kann. Der Einfluss der Viskosität würde darauf hin bei geringen Quellungen zunächst einmal steigen. Damit könnten die ähnlichen linearen Abhängigkeiten der Auftragung gegen die Quellung und Viskosität für die als dicht deklarierten Membranen erklärt werden (s. Diagramm 24 b und e sowie c und f). Durch eine noch stärkere Quellung, wie zum Beispiel mit DMF im vernetzten System, würde der beschriebene Einfluss wieder reduziert werden, da der konvektive Fluss zunimmt. Somit ist bei den anzuwendenden Transportmodellen auch ein fließender Übergang festzustellen.

Zusammenfassend hat dieser Teil der Diskussion gezeigt, dass die gefällten unbestrahlten Membranen eher ein porendominierendes Transportmodell aufweisen und die bestrahlten sowie die Dünnschichtkompositmembranen zum Lösungs-Diffusions-Modell tendieren. Jedoch darf bei diesen Beurteilungen die Viskosität nicht vernachlässigt werden. Zudem ist zu beachten, dass dies „nur“ Modelle sind, welche alleine für sich gesehen die Eigenschaft einer Membran nicht komplett beschreiben können. Wie oben schon erwähnt, ist ein fließender Übergang zwischen dichter und offenporiger Membran der Grund dafür. Jedoch können grobe Tendenzen damit erklärt werden.

6.6 Reproduzierbarkeit

Zum Schluss der Diskussion soll noch ein sehr fundamentales und praktisches Thema besprochen werden. Die Reproduzierbarkeit zählt für die Industrie zu den wichtigsten Voraussetzungen damit eine Membran produziert werden kann, da der Kunde immer gleichbleibende Qualität erwartet. Dies ist jedoch besonders bei Fällungsmembranen nicht einfach zu gewährleisten, was in dieser Arbeit auch festgestellt wurde.

6.6.1 Asymmetrische Membranen

Die Fällungsmembranen sind durch ihren dynamischen Herstellungsprozess sehr anfällig für die Umgebungsbedingungen. Aber auch die Vorbereitung der Rakellösungen hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Membranen. Eine nicht homogen gelöste Rakellösung erzeugt Defekte beim Rakeln, da kleine Polymerpartikel Riefen im aufgetragenen Polymerfilm hinterlassen. Auch feinste Staubpartikel stören die homogene Auftragung der Polymerfilme. Sie erzeugen kleine Entmischungskeime oder -bereiche und hinterlassen makroskopische Defekte, wie zum Beispiel in Form von Löchern auf den Membranen (s. Abbildung 59). Jedoch lässt sich eine homogene und staubfreie Rakellösung einfach herstellen und ist somit kein kritischer Punkt für die Reproduzierbarkeit einer Membran. Ein größeres Problem ist die Einstellung der Luftfeuchtigkeit und der Umgebungstemperatur.

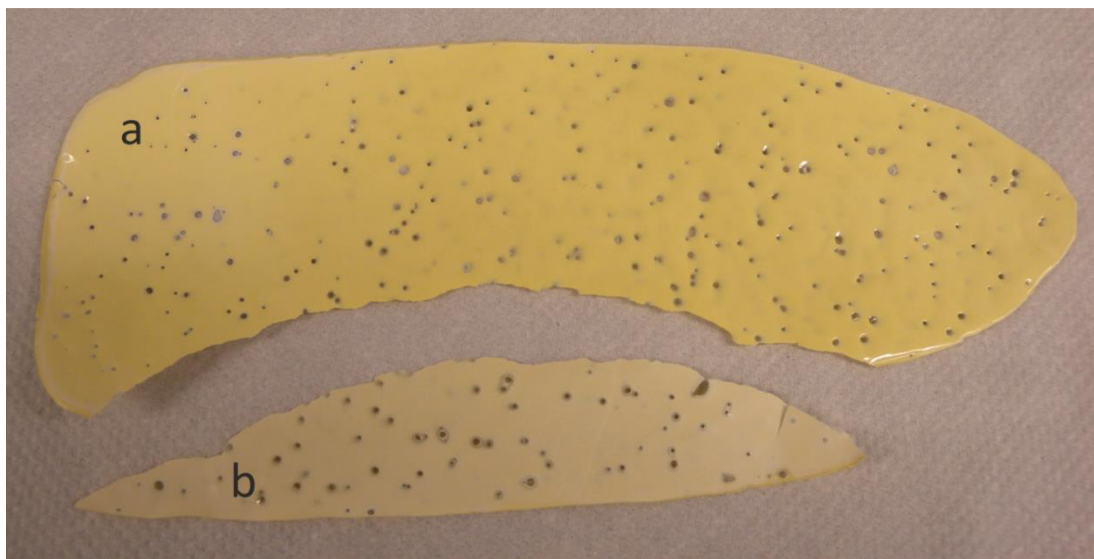


Abbildung 59: Bild einer gefällten PI-Membran aus einer zuvor nicht filtrierten Rakellösung; a = Oberseite; b = Unterseite.

Besonders im Rahmen dieser Arbeit wurde viel ausprobiert, um die Luftfeuchtigkeit auch im Labor- und Technikumsmaßstab zu regulieren. Durch eine Luftfeuchtigkeit über 20 % erhält man Membranen mit einer sehr offenen Struktur und somit eine Permeabilität über 300 L/h bar m² sowie keinen Rückhalt. Durch die zu hohe Luftfeuchtigkeit wird auf der Oberfläche des aufgetragenen Polymerfilms Wasser aufgenommen. Dabei entstehen kleine Fällungskeime, welche nun bei der Fällung eine inhomogene Oberfläche und kleinste Hohlräume bilden. Dies konnte durch REM-Bilder nicht direkt nachgewiesen werden, jedoch lässt die gesamte Morphologie der so hergestellten Membranen diese Annahme zu. Durch die offenere Struktur der oberen Schicht entsteht ein schnellerer Lösungsmittelaustausch und damit „Macro Voids“. Sobald die Luftfeuchtigkeit unter 14 % liegt, können erfolgreich Membranen produziert werden.

Die Umgebungstemperatur besitzt ebenso einen Einfluss auf die Membranqualität. Bei einer höheren Temperatur, wie zum Beispiel im Sommer in einer Technikumshalle, verdampft in der gleichen Zeit mehr Lösungsmittel bis zur Fällung. Damit werden der Fällungsprozess und die Struktur der obersten Membranschicht beeinflusst. Dieses Problem konnte jedoch mit den in dieser Arbeit vorhandenen Möglichkeiten nicht genau kontrolliert werden. Dabei ist zu sagen, dass dieser Einfluss im Gegensatz zur Luftfeuchtigkeit eher positive Auswirkungen auf die resultierenden Membraneigenschaften hat, da durch die ansteigende Polymerkonzentration beim Verdampfen des Lösungsmittels die selektive Schicht dichter wird. Jedoch steigt bei höheren Temperaturen auch der Wasserdampfdruck, welcher wiederum die Luftfeuchtigkeit ansteigen lässt und die Einhaltung der 14 % Luftfeuchtigkeit (s. oben) erschwert.

In der Industrie sind diese Einflüsse auf Grund des Herstellungsverfahrens teilweise einfacher zu kontrollieren. Durch die vollautomatisierten und kontinuierlichen Rakelmaschinen kann die Verweilzeit an der Luft so kurz gehalten werden, dass der Einfluss der Luftfeuchtigkeit stark reduziert wird. Trotzdem wird in Gesprächen mit Fachleuten und Personen aus der Industrie oft von „Sommer“- bzw. „Winter“-Membranen gesprochen, was dieses Problem zum Ausdruck bringt.

6.6.2 Dünnschichtkompositmembranen

Der große Vorteil hinsichtlich der Reproduzierbarkeit einer Dünnschichtkompositmembran ist, dass kein komplexer strukturgebender Schritt erforderlich ist. Auch hier müssen die Fällungskeime über die Luftfeuchtigkeit verhindert werden, haben aber durch den weiteren Trocknungsprozess keinen großen Einfluss auf die Dichte der selektiven Schicht, da Wasser leichter verdunstet als NMP und die entstandenen Keime sich wieder auflösen. Viel wichtiger ist die Imprägnierung der Stützmembran mit dem Lösungsmittel. Wenn zu wenig Lösungsmittel vorhanden ist, läuft die Rakellösung zu tief in die Stützmembran. Der Fluss durch die entstandene Membran wird stark reduziert. Zusätzlich entstehen auf Grund von kleinen Quellungseffekten (max. 2-3 %) der Stützmembran Unebenheiten bzw. wellige Membranen. Bei einem zu großen Anteil an Lösungsmittel in sowie auf der Stützmembran erhält man lokale Verdünnungen der Rakellösungen und somit keine homogene selektive Schicht (s. Abbildung 60). Des Weiteren wird die Anhaftung des Polymerfilms auf die Stützmembran minimiert und das Risiko der Ablösung der selektiven Schicht während der Messung erhöht. Durch den großen Anteil an Lösungsmittel ist es der Rakellösung nicht mehr möglich, in die feinen Unebenheiten der Oberflächenstruktur einzudringen und dort, wie in Abbildung 48c gut zu erkennen ist, „Verhakungen“ auszubilden. Somit liegt der kritischste Punkt für die Reproduzierbarkeit bei einer Dünnschichtkompositmembran im Vorbereitungsprozess.

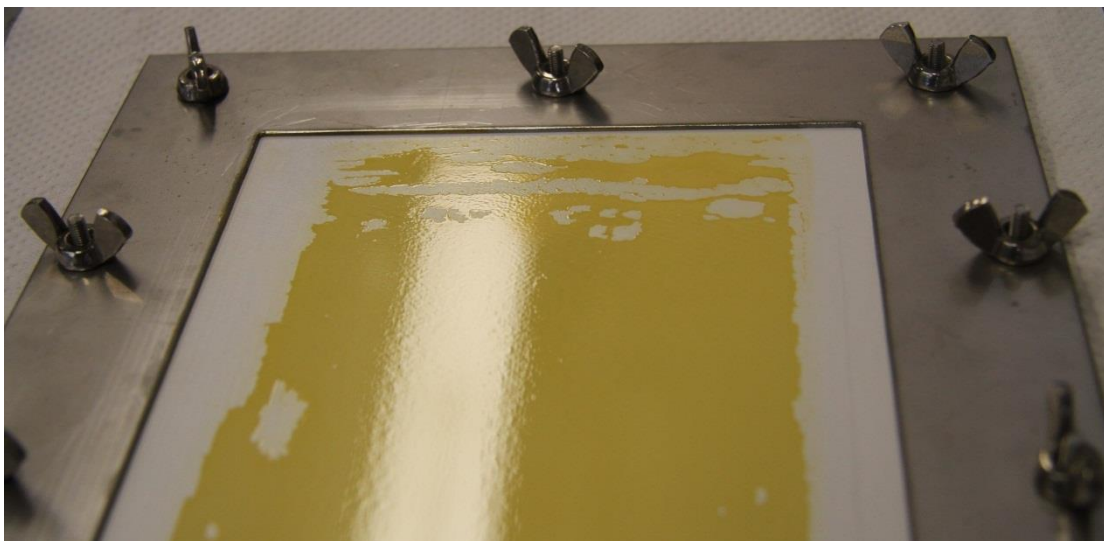


Abbildung 60: Bild einer Dünnschichtkompositmembran mit leichten Defekten durch lokale Verdünnungen der Rakellösung auf Grund von teilweise zu starker Imprägnierung.

7. Schlussfolgerung und Ausblick

Die gestellte Aufgabe in dieser Arbeit war es, organophile Nanofiltrationsmembranen herzustellen, welche später eine Aussicht auf maßgeschneiderte Lösungen für bestehende Trennprobleme, zum Beispiel der Pharmaindustrie, verspricht. Dazu wurde sich für ein Konzept bestehend aus photovernetzbaren Membranen entschieden. Diese wurden über fällungsinduzierte Phasenseparation und lösungsmittelverdampfende Phasenseparation hergestellt.

Zunächst wurde eine polymeranaloge Reaktion durchgeführt, um eine photoreaktive Seitengruppe in das Polyimid einzufügen. Dies gelang nur mit mäßigem Erfolg, da es zu Kettenbrüchen im Grundpolymer kam. Es wurde versucht dieses Problem auf verschiedene Weise zu beheben. Einige Ideen zeigten eine Verringerung der Kettenbrüche die jedoch einen zu geringen Effekt aufwiesen. Schließlich wurden die modifizierten und degradierten Polymere als Polymerblend mit unmodifiziertem Polyimid eingesetzt. Weiterführende Versuche zur Verhinderung der Kettenbrüche werden als nicht unbedingt zielführend eingeschätzt. Stattdessen wäre es eine Überlegung, ein neues Polyimid mit ähnlichen Eigenschaften wie denen des bekannten Polyimids zu synthetisieren. Dabei muss jedoch die Einfachheit und auch die Kosten einer solchen Synthese beachtet werden, da der Anspruch auf eine industrielle Anwendung weiter besteht. Polyimide werden durch Kondensationsreaktionen hergestellt und sind somit relativ einfach zu synthetisieren. Ein großer Vorteil wäre zusätzlich die Eigenbestimmung der polymeren Kettenlängen. Durch eine höhere Molare Masse des Polymers könnte sich der Herstellungsprozess von Membranen vereinfachen, da die Stabilität der Membran damit grundsätzlich verbessert werden kann. Zudem würde die Viskosität der Rakellösung ansteigen und damit nicht mehr so anfällig auf die Umgebungsbedingungen reagieren. Ein Beispiel wäre die Verlangsamung der Feuchtaufnahme aus der Umgebungsluft. Jedoch müsste ein solches Polymer weiterhin gut löslich sein.

Als Startpunkt wurde in dieser Arbeit die Herstellung von Fällungsmembranen unter gewöhnlichen Herstellungsbedingungen gewählt. Dazu wurde Dioxan als zusätzliches Additiv in der Rakellösung verwendet um sicherzustellen, dass die resultierenden

Membranen sich in einem NF-Bereich befinden. Unter Verwendung eines Polymerblends aus modifiziertem und unmodifiziertem Polyimid wurde versucht, über UV-Bestrahlung der gefällten Membran eine Verbesserung der Trennleistung zu erzielen. Tendenziell zeigen die Ergebnisse, dass die UV-Bestrahlung einen verdichtenden Einfluss auf die selektive Schicht der Membran hat. Mit abnehmendem Dioxangehalt bzw. ohne diesen Dioxananteil kann ein negativer Einfluss in Hinsicht auf die Eigenschaften der Membranen als NF-Membran erkannt werden. Somit kann festgehalten werden, dass die Bestrahlung nach der Fällung nur unter Verwendung von Dioxan sinnvoll ist und bei Erhöhung der Photoreaktivität des Polymers weiteres Verbesserungspotenzial besteht.

Effektiver ist die Bestrahlung der aufgetragenen Rakellösung vor der Fällung, wobei jedoch der gesamte Fällungsprozess dadurch komplexer wird (s. Kapitel 6.2.3). Für Rakellösungen ohne Dioxan und Additive ist der Effekt sehr negativ, da so Permeabilitäten um die 300 L/h bar m² und kein Rückhalt erzielt werden. Dieser negative Effekt wird durch Zugabe von Dioxan wieder ausgeglichen. Sehr gute Ergebnisse erzielt man mit Rakellösungen ohne Dioxan, bestehend aus originalem Lenzing P84® und modifiziertem Polyimid. Durch die Vernetzung erhält man eine sehr dichte selektive Schicht. Die Membraneigenschaften bestechen durch einen guten Fluss und guten Rückhalt sowie eine sehr gute Resistenz gegen Kompaktierung während der Messung, da die Membran eine komplette Schwammstruktur aufweist. Somit können diese neuen Membranen mit den industriellen Membranen (Starmem®) konkurrieren. Jedoch ist die Reproduzierbarkeit schwierig, da diese Herstellung sehr anfällig auf eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit reagiert. Trotzdem wurde bewiesen, dass es möglich ist, ohne Dioxan aber dafür unter UV-Bestrahlung eine NF-Membran herzustellen. Als großer Vorteil für die Industrie kann hier der Verzicht auf Dioxan herausgestellt werden. Es ist somit nicht mehr nötig, eine dritte Komponente aus dem Fällungsbad zu separieren sondern nur noch Wasser vom Lösungsmittel. Damit wird der Anfall von Abfallstoffen und der Einsatz von Chemikalien reduziert (Als interessante Ergänzung dieser Arbeit zu demselben Thema soll auch noch auf den Anhang (s. Kapitel 9.5.1) hingewiesen werden). Durch noch effektivere Vernetzer könnte man sich vorstellen, dass die Dichte der selektiven Membranschicht über die UV-Bestrahlungszeit eingestellt werden kann. Somit besteht bei dieser Herstellungsmethode das Potenzial, eine maßgeschneiderte Membran für den

Kunden herzustellen. Betrachtet man die momentan eingesetzten Membranen, können Anlagen zur Herstellung mit wenig Aufwand und Investitionskosten mit einer UV-Bestrahlungseinheit ausgerüstet werden. Als Alternative könnte anstelle eines modifizierten Polymers oder eines schon photoreaktiven Polymers, wie es hier in dieser Arbeit versucht wurde zu realisieren (s. Kapitel 9.5.2), auch ein separater niedermolekularer Vernetzer verwendet werden, wie es in der Literatur für Gasseparationsmembranen schon angedeutet wurde.^[38, 49] Dies hätte den Vorteil der Nutzung von kommerziellen Polymeren und Chemikalien. Jedoch müsste die Anreicherungs menge der nicht abreagierten Vernetzer im Fällungsbad kritisch betrachtet werden, damit der Vorteil der Abfallreduzierung nicht verloren geht. Zudem müssen diese Vernetzer homogen in die Polymerlösung eingearbeitet werden, was wiederum eine kritische und zusätzliche Variable im Herstellungsprozess darstellt. Deswegen wird der Verwendung von reinen photoreaktiven Polymeren mehr Potenzial zugesprochen.

Als Alternative zu den Fällungsmembranen wurden in dieser Arbeit mit den gleichen Polymeren und modifizierten Polymeren Dünnschichtkompositmembranen mit und ohne UV-Bestrahlung hergestellt. Die nicht bestrahlten Membranen eigneten sich für die Anwendung in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Hexan oder Isopropanol. Die Flüsse waren jedoch sehr gering auf Grund der Limitierung zur Minimierung der Schichtdicken, welche die selektive Schicht bilden. Erreicht man es, durch professionelle und maschinelle Herstellung die Dicke der Polymerfilme noch weiter zu reduzieren ohne Defekte zu erzeugen, wäre es möglich, den Fluss zu erhöhen und so leistungsfähigere Membranen herzustellen. Die UV-Bestrahlung dieser Membranen und erst recht bei den Membranen aus modifiziertem Polyimid, zeigten immer dichtere Strukturen, welche durch den nochmal reduzierten Fluss belegt werden konnten. So wurden auch komplett lösungsmittelstabile Membranen erhalten, welche gute Flüsse und Rückhalte in DMF aufwiesen. Schon bei diesen ersten Versuchen zeigte sich, dass es durch Kombination von Schichtdicke und Bestrahlungszeit möglich war, die Membraneigenschaften zu verändern. Es ist also gut vorstellbar, dass es bei einer weiteren Bearbeitung dieses Themas mit, wie oben schon angedeutet, maschineller Unterstützung möglich ist, Membranen herzustellen, deren Eigenschaften auf Wunsch eingestellt werden können.

Dazu müsste nicht einmal ein größerer Umbau bereits bestehender Rakelmaschinen von Nöten sein, sondern alleine die Bestrahlungszeit und die Einstellung der Filmdicke wären entscheidend. Dies wird gegenüber der momentan angewandten und kommerziell verfügbaren Membran Duramem® als Vorteil angesehen. Zusätzlich ist das bekannte Verfahren zur Vernetzung von diesen Membranen sehr aufwendig, da sie in ein zweites Vernetzungsbad getaucht werden müssen und so mehr Abfallstoffe produziert und Zeit benötigt werden als mit dem hier vorgestellten Konzept.

Insgesamt war diese Arbeit auf allen Teilgebieten der Membranherstellung erfolgreich und es konnte in Ansätzen gezeigt werden, wie es möglich ist, maßgeschneiderte Membranen herzustellen. Dabei wurden völlig neuartige Membranen hergestellt, wobei die Mikro- und Makrostruktur in nur einem Schritt mit UV-Bestrahlung kontrolliert und verändert werden können, ohne weitere additive Lösungsmittel zu verwenden.

Als abschließende Bemerkung soll noch erwähnt werden, dass die in dieser Arbeit entwickelte und aufgebaute neue NF-Anlage im Hinblick auf konstante Messbedingungen, Verhinderung der Aufkonzentrierung der Farbstoffe bzw. der Konzentrationspolarisationseffekte und der Automatisierung einwandfrei und wie es geplant war funktioniert. Jedoch könnte man die Automatisierung noch erweitern, indem man am Permeatstrom der Anlage noch einen Autosampler einbaut, dessen Regelung über die programmierte Benutzersoftware gesteuert werden kann. Dazu müsste die Anwendung erweitert werden und ein zusätzlicher Anschluss am Computer realisiert werden. Zudem wäre noch zu überlegen, einen Datenabruf über das Internet einzurichten, da das Programm „DASY-Lab“ solche Vorrichtungen enthält und dem Benutzer die Arbeit erleichtert.

8. Literaturverzeichnis

- [1] P. Vandezande, L. G. M. Gevers und I. F. J. Vankelecom, "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level"; *Chemical Society Reviews*, 37, 365-405 **2008**.
- [2] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications"; Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage **2008**.
- [3] P. S. Tin, T. S. Chung, Y. Liu, R. Wang, S. L. Liu und K. P. Pramoda, "Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes"; *Journal of Membrane Science* 225, 77–90 **2003**.
- [4] H. Kawakami, M. Mikawa und S. Nagaoka, "Gas transport properties in thermally cured aromatic polyimide membranes"; *Journal of Membrane Science*, 118, 223-230 **1996**.
- [5] Y. Liu, C. Pan, M. Ding und J. Xu, "Effect of crosslinking distribution on gas permeability and permselectivity of crosslinked polyimides"; *European Polymer Journal* 35, 1739-1741 **1999**.
- [6] Y. Liu, R. Wang und T.-S. Chung, "Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation"; *Journal of Membrane Science*, 189, 231-239 **2001**.
- [7] I. Sereewatthanawut, A. Boam und A. Livingston, "Polymeric Membrane Nanofiltration and Its Application to Separations in the Chemical Industries"; *Macromolecular Symposia*, 264, 184–188 **2008**.
- [8] L. S. White, "Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane"; *Journal of Membrane Science* 205, 191–202 **2002**.
- [9] K. Vanherck, P. Vandezande, S. O. Aldea und I. F. J. Vankelecom, "Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents"; *Journal of Membrane Science*, 320, 468-476 **2008**.
- [10] L. Y. Jiang, Y. Wang, T.-S. Chung, X. Y. Qiao und J.-Y. Lai, "Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation"; *Progress in Polymer Science* 34, 1135–1160 **2009**.
- [11] S. Basu, A. Cano-Odena und I. Vankelecom, "Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations"; *Journal of Membrane Science*, 263, 478-487 **2010**.
- [12] L. S. White, "Polyimide Membranes for Hyperfiltration Recovery of Aromatic Solvents"; **2001**.
- [13] L. S. White und C. R. Wildemuth, "Aromatics Enrichment in Refinery Streams Using Hyperfiltration"; *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 9136-9143 **2006**.
- [14] D. Nair, L. S. White, J. Scarpello, R. Kloetzing, I. Vankelecom, T. Welton, L. F. D. Santos und A. Livingston, "Increased catalytic productivity for nanofiltration-coupled Heck reactions using highly stable catalyst systems[†]"; *Green Chemistry*, 4, 319–324 **2002**.
- [15] J. Scarpello, D. Nair, L. F. d. Santos, L. White und A. G. Livingston, "The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant nanofiltration"; *Journal of Membrane Science* 203, 71–85 **2002**.
- [16] M. Priske, K.-D. Wiese, A. Drews, M. Kraume und G. Baumgarten, "Reaction integrated separation of homogenous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration"; *Journal of Membrane Science*, 360, 77-83 **2010**.

- [17] H. G. Elias, "Makromoleküle - Grundlagen (Band 1)"; Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, 5. Auflage **1990**.
- [18] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier, "Makromolekulare Chemie"; Birkhäuser, Berlin, 4. Auflage **2010**.
- [19] A. A. Lin, V. R. Sastri, G. Tesoro, A. Reiser und R. Eachus, "On the Cross-Linking Mechanism of Benzophenone-Containing Polyimides "; *Macromolecules*, **21**, 1165-1169 **1988**.
- [20] A. F. Scaiano, J. C. Netto-Ferreira, A. F. Becknell und R. D. Small, "The Mechanism of Inherently Photosensitive Polyimides Containing a Benzophenone Group"; *Polymer Engineering and Science*, **29**, 942-944 **1989**.
- [21] A. J. Kirby, "RAPRA REVIEW Reports (Volume 5): Polyimides - Materials, Processing and Applications"; Pergamon Press, Oxford, 1. Auflage **1992**.
- [22] M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi und R. Yokota, "Charge-Transfer Emission Spectra of Aromatic Polyimides"; *Journal of Polymer Science*, **27**, 263-269 **1989**.
- [23] J. P. LaFemina und S. A. Kafafi, "Photophysical Properties and Intramolecular Charge Transfer in Substituted Polyimides"; *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 1455-1458 **1993**.
- [24] F. Ke, N. Song, D. Liang und H. Xu, "A Method to Break Charge Transfer Complex of Polyimide: A Study on Solution Behavior"; *Journal of Applied Polymer Science*, **127**, 797–803 **2012**.
- [25] S. Seidl und K. Weinrotter, "Produkte aus aromatischen Polyimiden"; *Lenzinger Berichte*, **33-35** **1990**.
- [26] K. Weinrotter, "Die thermostabile, schwerentflammbare Polyimidfaser P84 als Asbestersatz"; *Lenzinger Berichte*, **24-28** **1988**.
- [27] H. P. GmbH, "P84 Polyimide - Polymer Blends and Alloys", Lenzing AG, Österreich **1997**.
- [28] R. Zsigmondy und W. Bachman, "Über neue Filter"; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **103**, **1918**.
- [29] M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology"; Kluwer Academic Publishers, London, 2. Auflage **2003**.
- [30] T. Melin und R. Rautenbach, "Membranverfahren"; Springer, Berlin, 3. Auflage **2007**.
- [31] I. Soroko, M. P. Lopes und A. Livingston, "The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN). Part A: Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice"; *Journal of Membrane Science*, **381**, 152–162 **2011**.
- [32] I. Soroko, M. Makowski, F. Spill und A. Livingston, "The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN). Part B: Analysis of evaporation step and the role of a co-solvent"; *Journal of Membrane Science*, **381**, 163-171 **2011**.
- [33] I. Soroko, M. Sairam und A. Livingston, "The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN). Part C: Effect of polyimide characteristics"; *Journal of Membrane Science*, **381**, 172-182 **2011**.
- [34] S. Basu, M. Maes, A. Cano-Odena, L. Alaerts, D. Vos und I. Vankelecom, "Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks"; *Journal of Membrane Science*, **344**, 190-180 **2009**.

- [35] R. D. Noble, "Perspectives on Mixed Matrix Membranes"; *Journal of Membrane Science*, **378**, 393-397 **2011**.
- [36] K.-V. Peinemann, M. Konrad und V. Abetz, "Highly ordered membrane structures from block copolymers"; *Desalination*, **199**, 124-126 **2006**.
- [37] L. Shi, R. Wang, Y. Cao und D. T. Liang, "Effect of additives on the fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes"; *Journal of Membrane Science*, **315**, 195-204 **2008**.
- [38] K. Vanherck, G. Koeckelberghs und I. Vankelecom, "Crosslinking polyimides for membrane applications: A review"; *Progress in Polymer Science*, *in Druck*, **2012**.
- [39] V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K. V. Peinemann, S. P. Nunes, N. Scharnagl und M. Schossig, "Developments in membrane research: from material via process design to industrial application"; *Advanced Engineering Material*, **8**, 328-58 **2006**.
- [40] Y. See-Toh, M. Silva und A. Livingston, "Controlling molecular weight cut-off curves for highly solvent stable organic solvent nanofiltration (OSN) membranes"; *Journal of Membrane Science*, **324**, 220-232 **2008**.
- [41] S. P. Nunes und K.-V. Peinemann, "Membrane Technology in the Chemical Industry"; WILEY-VCH, Weinheim, **2. Auflage 2006**.
- [42] K. Vanherck, A. Cano-Odena, G. Koeckelberghs, T. Dedroog und I. Vankelecom, "A simplified diamine crosslinking method for PI nanofiltration membranes"; *Journal of Membrane Science*, **353**, 135–143 **2010**.
- [43] X. Qiao und T.-S. Chung, "Diamine Modification of P84 Polyimide Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol"; *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **52**, 3462-3472 **2006**.
- [44] L. Shao, C. H. Lau und T. S. Chung, "A novel strategy for surface modification of polyimide membranes by vapor-phase ethylenediamine (EDA) for hydrogen purification"; *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 8716-8722 **2009**.
- [45] H. Kita, T. Inada, K. Tanaka und K. Okamoto, "Effect of photo-cross-linking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide"; *Journal of Membrane Science*, **87**, 193-147 **1994**.
- [46] N. Tanihara, K. Tanaka, H. Kita und K. Okamoto, "Pervaporation of organic liquid-mixtures through membranes of polyimides containing methyl-substituted phenylenediamine moieties"; *Journal of Membrane Science*, **95**, 161-169 **1994**.
- [47] S. Matsui, T. Ishiguro, A. Higuchi und T. Nakagawa, "Effect of ultraviolet light irradiation on gas permeability in polyimide membranes. Irradiation with low pressure mercury lamp on photosensitive and nonphotosensitive membranes"; *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **35**, 2259-2269 **1997**.
- [48] S. Matsui und T. Nakagawa, "Effect of ultraviolet light irradiation on gas permeability in polyimide membranes 2. Irradiation of membranes with high-pressure mercury lamp. "; *Journal of Applied Polymer Science*, **67**, 49-60 **1998**.
- [49] J. S. Kang, J. Won, H. C. Park, U. Y. Kim, Y. S. Kang und Y. M. Lee, "Morphology control of asymmetric membranes by UV irradiation on polyimide dope solution"; *Journal of Membrane Science*, **169**, 229-235 **2000**.
- [50] W. J. Lau, A. F. Ismail, N. Misdan und M. A. Kassim, "A recent progress in thin film composite membrane: A review"; *Desalination*, **287**, 190-199 **2012**.

- [51] W. J. Lau und A. F. Ismail, "Progress in Interfacial Polymerization Technique on Composite Membrane Preparation "; 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications, *17*, 173-177 **2011**.
- [52] P. B. Kosaraju und K. K. Sirkar, "Interfacially polymerized thin film composite membranes on microporous polypropylene supports for solvent-resistant nanofiltration"; *Journal of Membrane Science*, *321*, 155-161 **2008**.
- [53] M. Peyravi, A. Rahimpour, M. Jahanshahi und N. Shoji, "Thin film composite membranes with modified polysulfone supports for organic solvent nanofiltration"; *Journal of Membrane Science*, *423-424*, 225-237 **2012**.
- [54] M. F. J. Solomon, Y. Bhole und A. G. Livingston, "High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization with solvent activation"; *Journal of Membrane Science*, *423-424*, 371-382 **2012**.
- [55] M. F. J. Solomon, Y. Bhole und A. G. Livingston, "High flux hydrophobic membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization, surface modification and solvent activation"; *Journal of Membrane Science*, *434*, 193-203 **2013**.
- [56] E. Florian, M. Modesti und M. Ulbricht, "Preparation and Characterization of Novel Solvent-Resistant Nanofiltration Composite Membranes Based on Crosslinked Polyurethanes"; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*, 4891-4899 **2007**.
- [57] J. G. Wijmans und R. W. Baker, "The solution-diffusion model: a review"; *Journal of Membrane Science*, *107*, 1-21 **1995**.
- [58] P. A. Stadler, "Eine einfache Veresterungsmethode im Eintopf-Verfahren"; *Helvetica Chimica Acta*, *61*, 1675 - 1681 **1978**.
- [59] A. M. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland und D. D. Bly, "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography"; Wiley & Sons, Hoboken, *2. Auflage* **2009**.
- [60] E. Kleinpeter, "NMR-Spektroskopie"; Johann Ambrosius Barth, Leipzig, *1. Auflage* **1992**.
- [61] M. Otto, "Analytische Chemie"; Viley-VCH, Weinheim, *2. Auflage* **2003**.
- [62] W. Schöniger, "Die mikroanalytische schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen"; *Mikrochimica Acta*, *6*, 869-876 **1956**.
- [63] T. G. Mezger, "Das Rheologie Handbuch"; Vincentz Network, Hannover, *3. Auflage* **2010**.
- [64] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie"; Thieme, Stuttgart, *7. Auflage* **2005**.
- [65] Y. H. SeeToh, X. X. Loh, K. Li, A. Bismarck und A. G. Livingston, "In search fo a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes"; *Journal of Membrane Science*, *291*, 120-125 **2007**.
- [66] O. M. Ekiner und J. W. Simmons, "Separation membrane by controlled annealing of polyimide polymers"; *United States Patent 8101009*, **2008/2012**.
- [67] G. M. Nisola, A. B. Beltran, V. J. Africa, E. Cho, M. Han und W.-J. Chung, "Carbon dioxide and methane gas permeations in thermally annealed and chemically cross-linked commercial polyimide follow fiber membrane"; *From Fibers and Polymers*, *12(5)*, 572-579 **2011**.
- [68] Y. See-Toh, F. Ferreira und A. Livingston, "The influence of membrane formation parameters on the functional performance of organic solvent nanofiltration membranes"; *Journal of Membrane Science* *299*, 236–250 **2007**.
- [69] P. Sykes, "Wie funktionieren organische Reaktionen"; VCH, Weinheim, *1. Auflage* **1996**.

- [70] H. G. Elias, "Makromoleküle - Technologie (Band 2)"; Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, 5. Auflage **1990**.
- [71] I. I. Marochkin und O. V. Dorofeeva, "Amide bond dissociation enthalpies: Effect of substitution on N-C bond strength"; Computational and Theoretical Chemistry, *991*, 182-191 **2012**.
- [72] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, "Ab Initio Molecular orbital theory"; John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage **1986**.
- [73] A. R. Leach, "Molecular Modelling - Principles And Application"; Pearson Education Limited 1996, Prentice Hall, 2. Auflage **2001**.
- [74] D. He, H. Susanto und M. Ulbricht, "Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes"; Progress in Polymer Science, *34*, 62-98 **2009**.
- [75] M. A. Fox und J. K. Whitesell, "Organische Chemie"; Spektrum, Heidelberg, 1. Auflage **1995**.
- [76] M. Quilitzsch, Masterarbeit, "Membranen für die organophile Nanofiltration auf Basis von Polyimide durch Kombination von Phasenseparation und UV-induzierter Vernetzung "; Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen; *Essen* **2011**.
- [77] S. A. McKelvey und W. Koros, "Phase separation, vitrification and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes"; Journal of Membrane Science, *112*, 29-39 **1969**.
- [78] K. Ohlrogge und K. Ebert, "Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen"; WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage **2006**.
- [79] P. Vandezande, X. Li, L. Gevers und I. Vankelecom, "High throughput study of phase inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes"; Journal of Membrane Science *330*, 307–318 **2009**.
- [80] L. Hesse, Dissertation, "Thermodynamische Charakterisierung von Polymermaterialien für die organophile Nanofiltration"; Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität Dortmund; *Essen* **2012**.
- [81] I. Vankelecom, K. D. Smet, L. Gevers, A. Livingston, D. Nair, S. Aerts, S. Kuypers und P. Jacobs, "Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes"; Journal of Membrane Science *231*, 99–108 **2004**.

9. Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersichtsgrafik zu druckgetriebenen Prozessen in der Membrantechnologie zur Einordnung der Nanofiltrationsmembranen.	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung zweier verschiedener Membranstrukturen (integral-anisotrope-Membranstruktur vs. Dünnschichtkompositmembranstruktur)	2
Abbildung 3: Darstellung der photochemischen Vernetzungsreaktion unter Anregung des Benzophenons in den Triplet-Zustand.	9
Abbildung 4: Chemische Struktur des Polyimid Lenzing P84® zur Verdeutlichung des „Charge-Transfer“ Effektes; rot = Elektronenakzeptoren bzw. LUMOs, blau = Elektronendonatoren bzw. HOMOs.	10
Abbildung 5: Reaktionsschema zur Synthese des Polyimid Lenzing P84® im zweistufigem Prozess.	11
Abbildung 6: Reaktionsschema zur Synthese des Polyimid Lenzing P84® im einstufigen Prozess.	12
Abbildung 7: Schematische und vereinfachte Darstellung zum Ablauf des Fällungsprozesses in Abhängigkeit von der Zeit t mit Hinweis auf das zu betrachtende Volumen und Pfeilen zur Symbolisierung des Lösungsmittelaustausches.	14
Abbildung 8: Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur näheren Erklärung der Membranbildung bei einem spontanen Fällungsprozess.	15
Abbildung 9: Dreikomponenten-Zweiphasen-Diagramm zur näheren Erklärung der Membranbildung bei einem verlangsamten Fällungsprozess.	16
Abbildung 10: Querschnitt zweier Polyimid Lenzing P84® Membranen aus Vorversuchen dieser Arbeit zur Erläuterung einer Fingerporenstruktur (a) und einer Schwammstruktur (b): a = 22 %ige Polyimidlösung angesetzt in DMF gefällt in Wasser; b = 22 %ige Polyimidlösung angesetzt in DMF gefällt in Ethanol.	17
Abbildung 11: Druckgetriebener Stofftransport durch eine Membran bezogen auf a) das Porenfluss-Modell und b) das Lösungsdiffusion-Modell bei einer „Oberflächenfiltration“.	24
Abbildung 12: Schematische Zeichnung zur Tortuosität τ von verschiedenen porösen Membranen (angelehnt an ^[30]).	25
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Stofftransports durch eine dichte Membran via Lösung-Diffusions-Modell in drei Schritten; rot = retardierter Stoff; blau = permeierender Stoff.	26
Abbildung 14: Darstellung des Konzentrationsprofils bei einem Prozess mit Konzentrationspolarisation im stationären Zustand.	29
Abbildung 15: Prinzipieller Aufbau einer kontinuierlichen Filtration mittels einer Membran.	33

Abbildung 16: Schematische Darstellung der verschiedenen Strömungstypen in angewandten Membranmodulen.	34
Abbildung 17: Schematische Darstellungen des Konzentrationsprofils entlang einer Membran aus Sicht des Permeatstroms bei verschiedenen Strömungsformen (links) zur Verdeutlichung der Unterschiede im gemittelten Konzentrationsgradienten über einem Membranmodul bei ebenso verschiedener Stromführung. (angelehnt an ^[2])	35
Abbildung 18: Verhalten des Permeatflusses im „Dead End“-Modus über die Zeit unter dem Gesichtspunkt von Ablagerungen bzw. Filterkuchenbildung.....	36
Abbildung 19: Links = Membrankissenaufbau mit Andeutung von Stoffströmen; rechts = Beispiel für einen Modulaufbau für Kissenmembranen mit Andeutung der Stoffströme. (angelehnt an ^[2])	37
Abbildung 20: Links = Aufbau eines Spiralwickelmoduls mit Andeutung der Stoffströme; rechts = Querschnitt durch die Anordnung zweier Membranen mit Feed- oder Permeatspacer zur Erlangung einer turbulenten Strömung zwischen den Membranen und Verhinderung von Konzentrationspolarisation. (angelehnt an ^[2]).....	38
Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Erklärung der kontinuierlichen Membranfällung kombiniert mit einer Photovernetzung im Membranherstellungsprozess mit alternativer UV-Bestrahlungszone: Vor oder nach bzw. während der Membranfällung.....	42
Abbildung 22: Schematische Darstellung zur Erklärung der kontinuierlichen Herstellung einer Dünnschichtkompositmembran. Nach dem Rakeln der Polymerlösung findet die Photovernetzung über UV-Bestrahlung statt, gefolgt vom Verdampfen des Lösungsmittels in einem Ofen.....	43
Abbildung 23: Strukturformeln der eingesetzten Modifizierungsreagenzien im Überblick.	44
Abbildung 24: Reaktionsgleichungen mit detailliertem Reaktionsablauf zur Synthese des AEDAP.....	46
Abbildung 25: Definition der gemittelten Polymer-wiederholungseinheit in g/mol.....	47
Abbildung 26: Reaktionsgleichung zur Abfangreaktion der primären Amine eines modifizierten Polyimids.....	49
Abbildung 27: links = Durch eine Aquariumpumpe umgewälztes Fällungsbad mit Temperaturkontrolle während einer Membranfällung; rechts = Trockenluftbox mit der Rakelmaschine von ERICHSEN „Coatmaster 510“.	52
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Trennmechanismus nach Molekülgröße in einer GPC-Säule mit Ermittlung der Molmasse.....	55
Abbildung 29: NMR-Spektren in d-DMSO, Oben = original Lenzing P84®; Mitte = DIPEDA als Modifizierungsreagens; Unten = modifiziertes Lenzing P84® bei einem Modifizierungsgrad von 100% mit Kettenbrüchen (vgl. analoge Spektren im Anhang).	58

Abbildung 30: NMR-Spektren in d-DMSO, Oben = original Lenzing P84®; Mitte = AEMA als Modifizierungsreagens; Unten = modifiziertes Lenzing P84® bei einem Modifizierungsgrad von 50 % mit Kettenbrüchen, welche jedoch im NMR-Spektrum nicht mehr zu erkennen sind (vgl. analoge Spektren im Anhang).	59
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Rheologieversuchsaufbaus zur Vermessung der Vernetzungskinetik von Polymerlösungen unter UV-Bestrahlung.	61
Abbildung 32: Schematische Darstellung vom „Dead End“-Betriebsaufbau.	63
Abbildung 33: Schematische Darstellung des Aufbaus der Messzelle bei der „Kontinuierlichen“-Filtration. Der gesamte Anlagenaufbau ist in Kapitel 4.5 dargestellt.	65
Abbildung 34: Schematische Darstellung und Bilder der Einspanngitter mit Polymerfilmen für die Quellungsmessungen.	68
Abbildung 35: Zeichnung der in dieser Arbeit neu entwickelten und aufgebauten Nanofiltrationsanlage mit automatisch gesteuerter Druck- und Temperaturregelung mit Legende. Die Anlage kann kontinuierlich bzw. Membran überströmend oder auch im „Dead End“-Modus gefahren werden. Für einen schematischen Aufbau der Filtrationszelle siehe Abbildung 33.	71
Abbildung 36: Bilder des realen Aufbaus der in dieser Arbeit neu entwickelten und gebauten Nanofiltrationsanlage, links = Überblick mit Steuerungscomputer, Anzeigebildschirm, Kryostat und Abzug, rechts = HPLC-Pumpe, Vorratsgefäß, Messzellen, Verschaltungskasten sowie diverse Ventile und Sensoren.	72
Abbildung 37: Allgemeine Darstellung der Modifizierungsreaktion mit anschließendem Kettenbruch.	73
Abbildung 38: NMR-Spektren in d-DMSO, Oben = original Lenzing P84®; Mitte = modifiziertes Lenzing P84® bei einem Modifizierungsgrad von 100% mit Kettenbrüchen. Unten = modifiziertes Lenzing P84® mit anschließender Verkapppung der NH2-Gruppen (vgl. analoge Spektren im Anhang).	77
Abbildung 39: Rakellösungen nach 4 Tagen Lagerung aus a = 24 Gew.% Lenzing P84® Lösung in NMP; b = 24 Gew.% Lenzing P84® Lösung in NMP + 4 Gew.% modifiziertes Lenzing P84® mit DIPEDA; c = 24 Gew.% Lenzing P84® Lösung in NMP + 4 Gew.% modifiziertes und verkapptes Lenzing P84® mit DIPEDA.	80
Abbildung 40: Darstellung der Strukturveränderung einer PI-Membran durch den Einfluss von Dioxan in der Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84®). a, b und c zeigen den kompletten Querschnitt der Membranen mit ansteigendem Dioxangehalt. d, e, und f zeigen den oberen Querschnitt der Membranen, in dem sich oben die selektive Schicht befindet. Auch hier steigt der Dioxangehalt der vorherigen Rakellösung.	106
Abbildung 41: Darstellung der Strukturveränderung im gesamten Querschnitt (a, b und c) und oberen Querschnitt (d,e und f) einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84® + 3 % modifiziertes Lenzing P84® / DIPEDA-vk) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten nach der	

Membranfällung. a und d = nicht bestrahlt, b und e = 5 Minuten Bestrahlung, c und f = 15 Minuten Bestrahlung.	107
Abbildung 42: Darstellung der Strukturveränderung im gesamten Querschnitt einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84®) durch den Einfluss von verschiedenen UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.	108
Abbildung 43: Darstellung der Strukturveränderung auf der Oberfläche einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84®) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung..	109
Abbildung 44: Darstellung der Strukturveränderung im gesamten Querschnitt einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84® + 3 % modifiziertes Lenzing P84® / DIPEDA-vk) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.	110
Abbildung 45: Darstellung der Strukturveränderung auf der Oberfläche einer PI-Membran hergestellt aus einer Rakellösung (24 Gew.% Lenzing P84® + 3 % modifiziertes Lenzing P84® / DIPEDA-vk) durch den Einfluss verschiedener UV-Bestrahlungszeiten vor der Membranfällung. a = nicht bestrahlt, b = 10 Sekunden Bestrahlung, c = 20 Sekunden Bestrahlung, d = 30 Sekunden Bestrahlung, e = 40 Sekunden Bestrahlung, f = 1 Minute Bestrahlung.	111
Abbildung 46: REM-Bilder des Querschnitts, der Oberfläche und des oberen Querschnitts von drei Membranen hergestellt aus verschiedenen Rakellösungen mit identischer Viskosität. (a, d und g = ohne modifiziertes PI; b, e und h = mit modifiziertem PI / DIPEDA; c, f und i = mit modifiziertem PI / AEMA) und mit 20 Sekunden UV-Bestrahlung vor der Membranfällung.	112
Abbildung 47: Bild einer unbehandelten PE-Membran (rechts) und einer mit Polyimid beschichteten PE-Membran, auch als Dünnschichtkompositmembran bezeichnet (links).	114
Abbildung 48: REM-Bilder von Dünnschichtkompositmembranen im gesamten Querschnitt (oben) und oberen Querschnitt (unten). Dabei sind die Bilder a, b, c und d von derselben Membran mit dem Unterschied: a und c vor der Permeabilitätsmessung in DMF und b und d nachher.	115
Abbildung 49: REM-Bilder verschiedener Kompositmembranen im gesamten Querschnitt (oben) und oberen Querschnitt mit dünnem Polyimidfilm (unten). Alle Polyimidfilme wurden mit einer 24 Gew.% Polymerlösung (NMP) auf eine PE-Stützmembran gerakelt. Die Rakelhöhen betrugen für a und d 60 µm, für b und e 30 µm und für c und f 10 µm.	116

Abbildung 50: Zwischenprodukt bei der Modifizierung vor einem weiteren Angriff eines primären Amins, welcher zum Kettenbruch führt.	122
Abbildung 51: Vergleich der berechneten Dissoziationsenergien von mit dem Zwischenprodukt vergleichbaren Amidverbindungen in Bezug auf die Stabilitätsunterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Amiden. Werte aus [71].	123
Abbildung 52: Schematische Darstellung zur Erklärung des sterischen Effekts. Rot = angreifendes Reagens; Blau und Grün = Wiederholungseinheiten des Polymers. .	125
Abbildung 53: Vergleich der berechneten Elektronendichten an den primären Aminen (blau / s. Pfeil) der Modifizierungsreaktanden mit Hilfe der dargestellten Elektronensphären aus der „Populationsanalyse“.	126
Abbildung 54: Schematische und vereinfachte Darstellung einer Vernetzungsreaktion bei verdünnter und hochkonzentrierter Polymerlösung zur Verdeutlichung ihrer Auswirkung auf das Polymernetzwerk.....	127
Abbildung 55: Zwei Konformationen des Polyimids nach der ersten Addition des modifizierten Polyimids mit DIPEDA erzeugt durch eine MM2 Moleküldynamiksimulation; links = offenste Struktur; rechts = kompakteste Struktur.[76]	129
Abbildung 56: Schematische Darstellung zur Bildung der Membranmorphologie bezogen auf die Entstehung von „Macro Voids“, einer Schwammstruktur und geschlossenen Hohlräumen.	132
Abbildung 57: REM-Bilder von Membranen aus dem Ergebnisteil, welche unter Variation des Dioxangehalts in der Rakellösung hergestellt wurden, mit erklärenden Phasendiagrammen. Im Phasendiagramm wird Dioxan als wasserähnliches Medium angesehen.	133
Abbildung 58: Bilder von Membranen nach einer Langzeitvermessung. Sie wurden anschließend in Ethanol gespült und dann an der Luft getrocknet; a = 20 s bestrahlte Membran mit modifiziertem Lenzing P84® (DIPEDA); b (in Bengal Rosa) und c (in Unisol Blue) = Membran aus Lenzing P84® hergestellt durch eine Polymerlösung mit NMP und Dioxan (1:2).....	141
Abbildung 59: Bild einer gefällten PI-Membran aus einer zuvor nicht filtrierten Rakellösung; a = Oberseite; b = Unterseite.	152
Abbildung 60: Bild einer Dünnschichtkompositmembran mit leichten Defekten durch lokale Verdünnungen der Rakellösung auf Grund von teilweise zu starker Imprägnierung.....	154
Abbildung 61: REM-Bilder des gesamten sowie oberen Querschnitts von Membranen, hergestellt aus Rakellösungen mit variablem Anteil an Wasser. Die Membranen wurden über den NIPS-Prozess hergestellt und bestehen aus reinem PI.	181
Abbildung 62: Strukturformel des synthetisierten niedermolekularen Vernetzers [2-(((3-(diethylamino)propanoyl) oxy)methyl)-2-ethylpropan-1,3-diyl bis(3-(diethylamino) propanoat)].	182

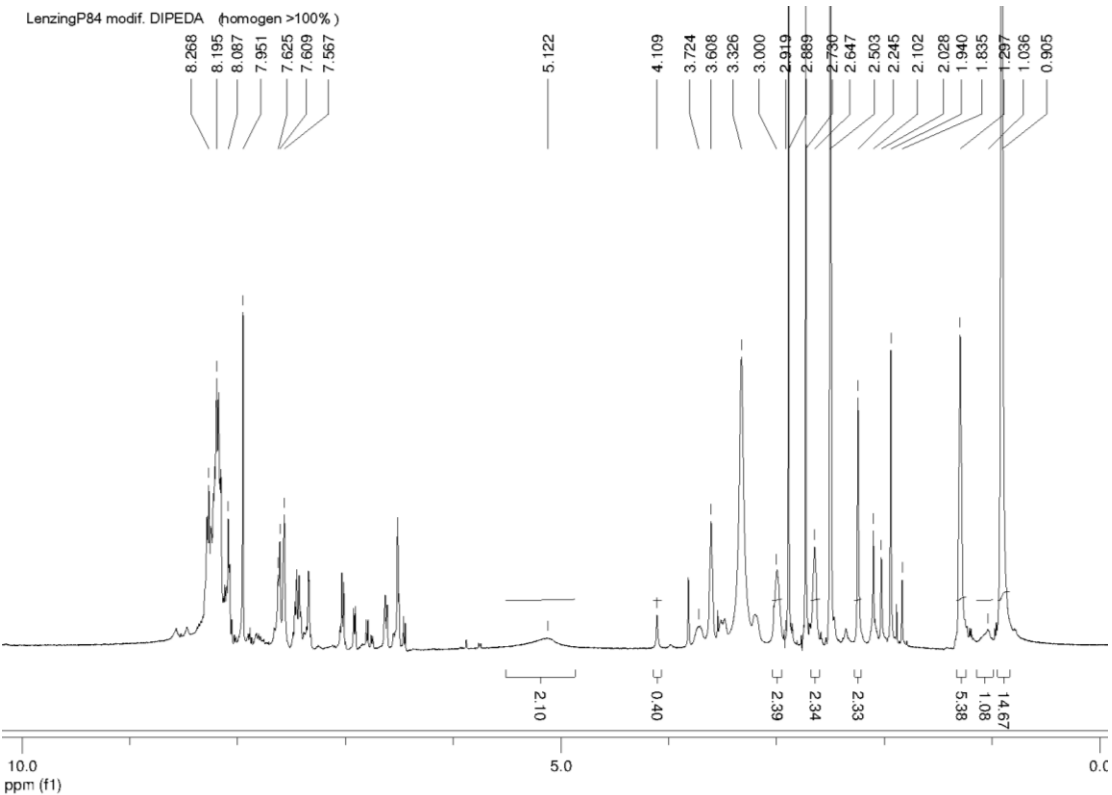
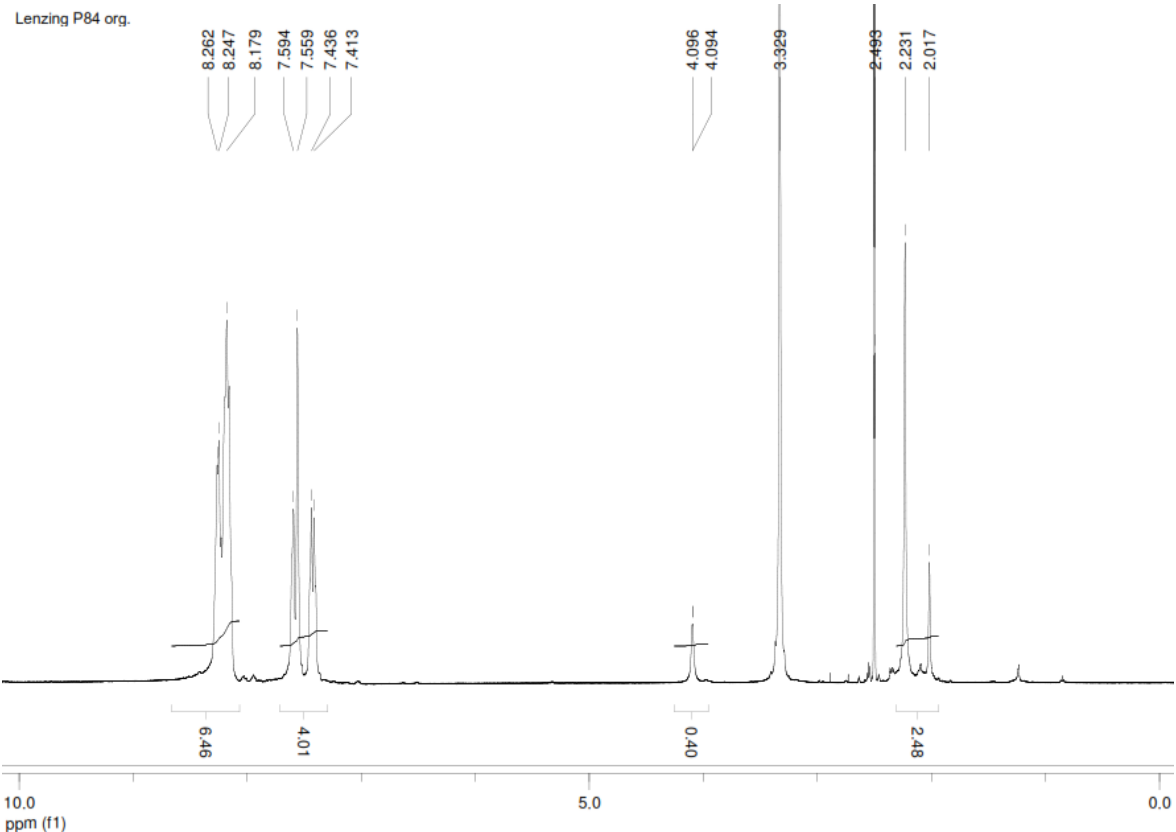
- Abbildung 63: Schematische Reaktionsgleichung zur Synthese des niedermolekularen Vernetzers [2-(((3-(diethylamino)propanoyl) oxy)methyl)-2-ethylpropan-1,3-diyl bis(3-(diethylamino)propanoat)]..... 183
- Abbildung 64: REM-Bilder von PI-Membranen ohne Additive mit variablem Dioxangehalt und einer Bestrahlungszeit von 5 Minuten nach der Fällung. 184
- Abbildung 65: REM-Bilder einer PI-Membran aus 24 Gew.%iger Rakellösung mit Dioxananteil zur Verdeutlichung der möglichen Defekte durch Komprimierung; a, b und c = vor der Vermessung mit 23 bar; d, e und f = nach der Vermessung mit 23 bar; Die roten Pfeile markieren die Defekte. 185

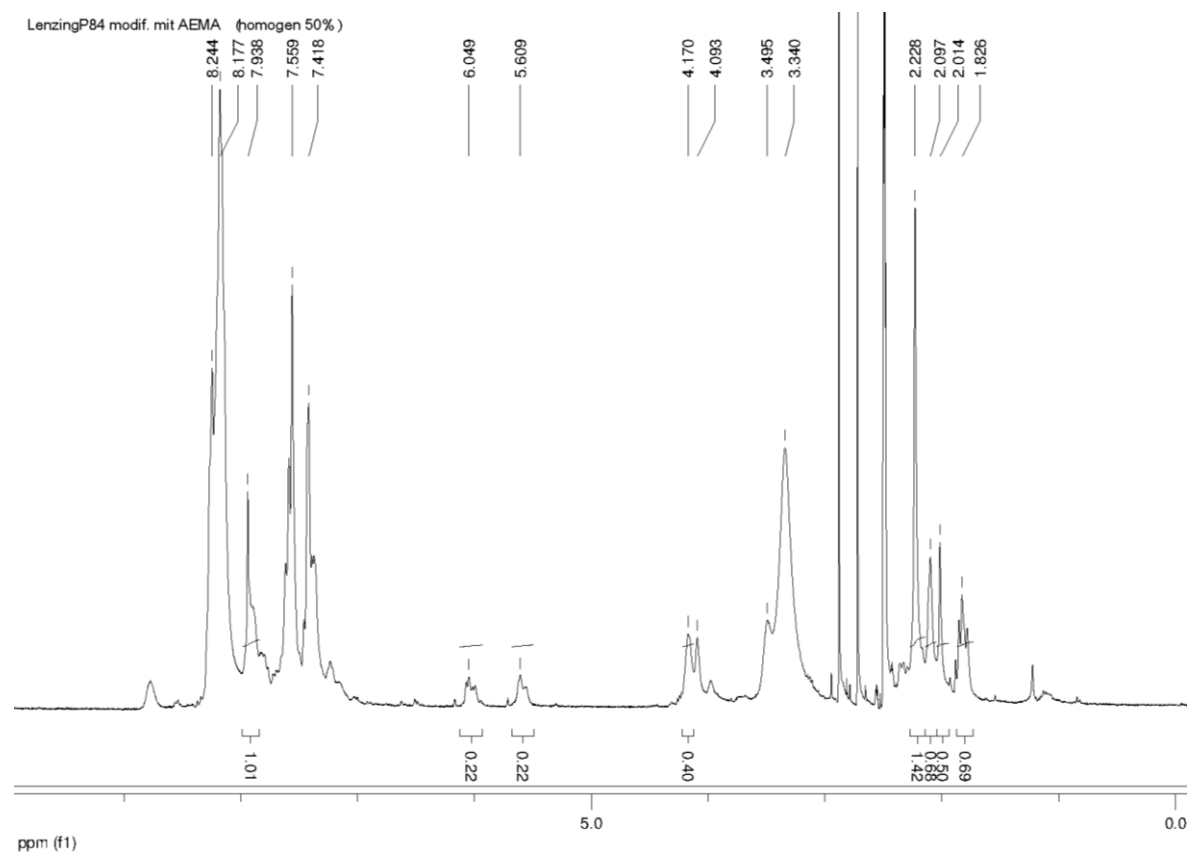
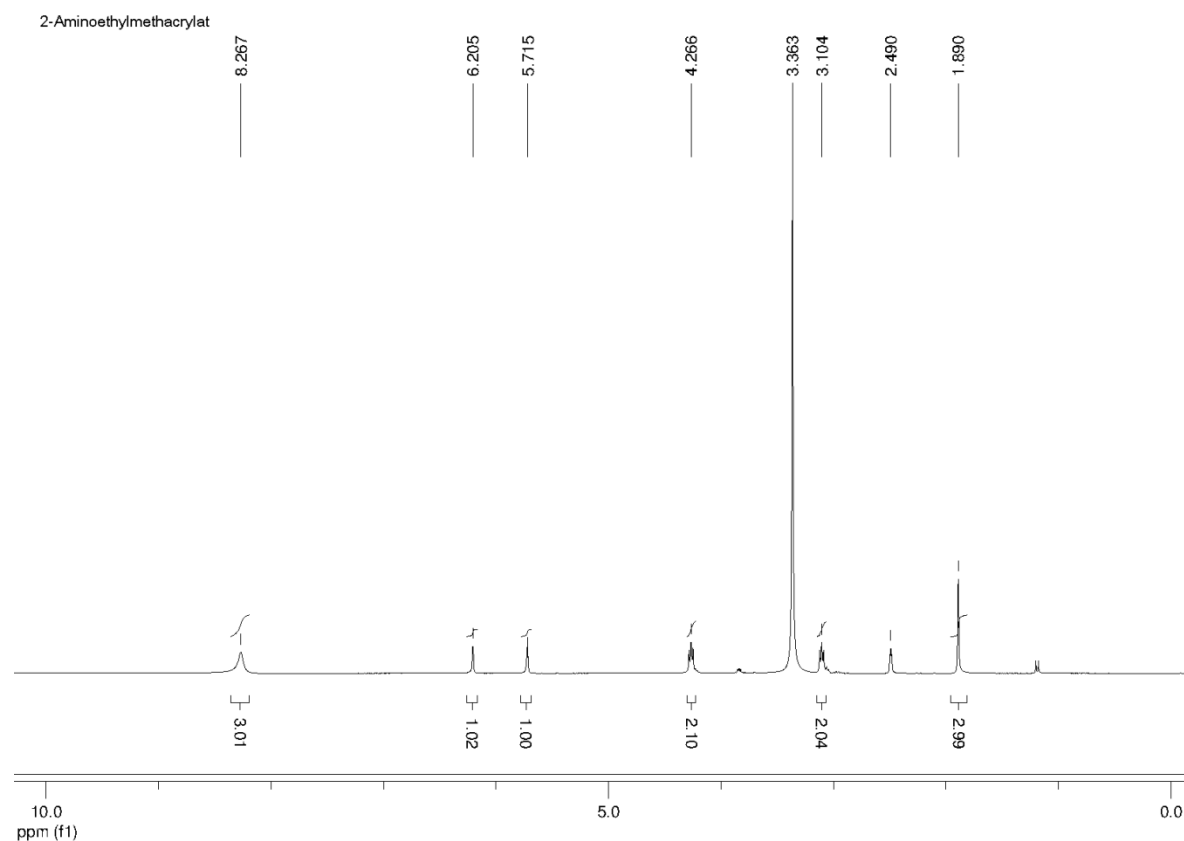
9.2 Tabellenverzeichnis

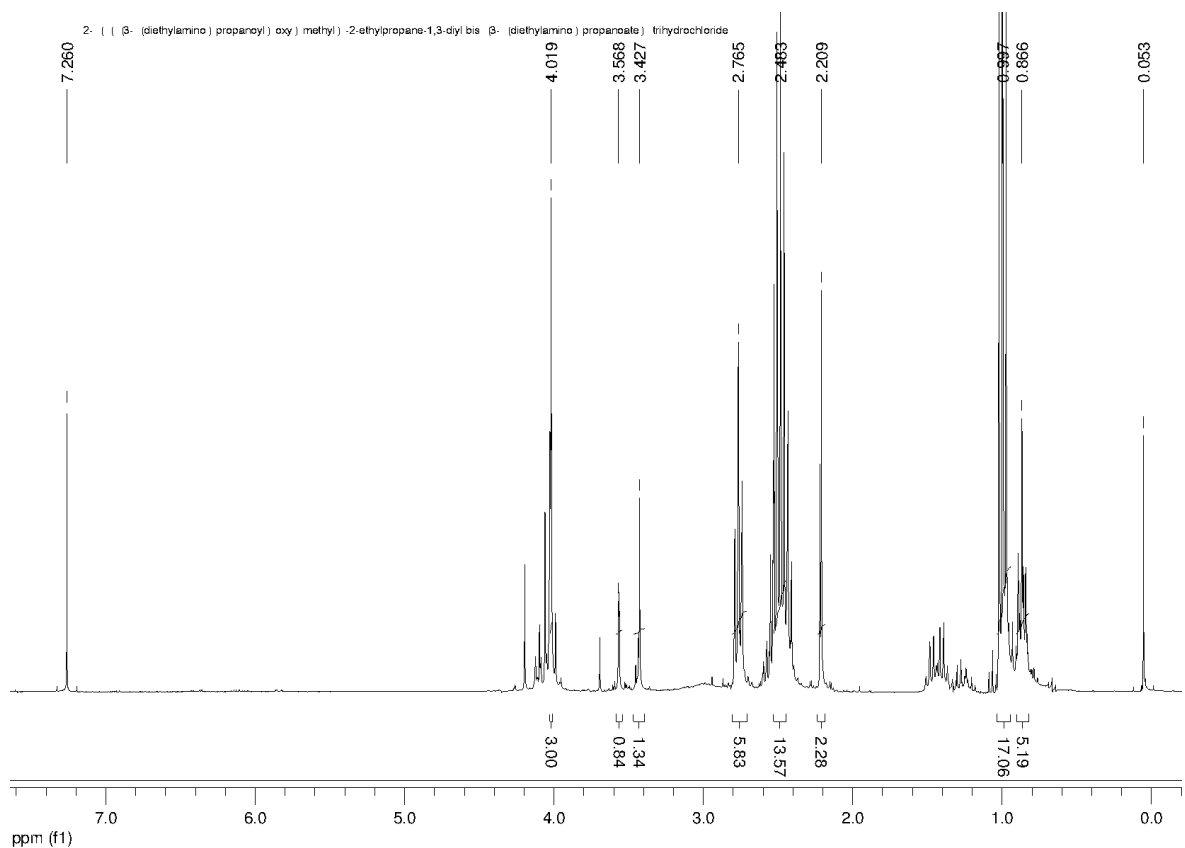
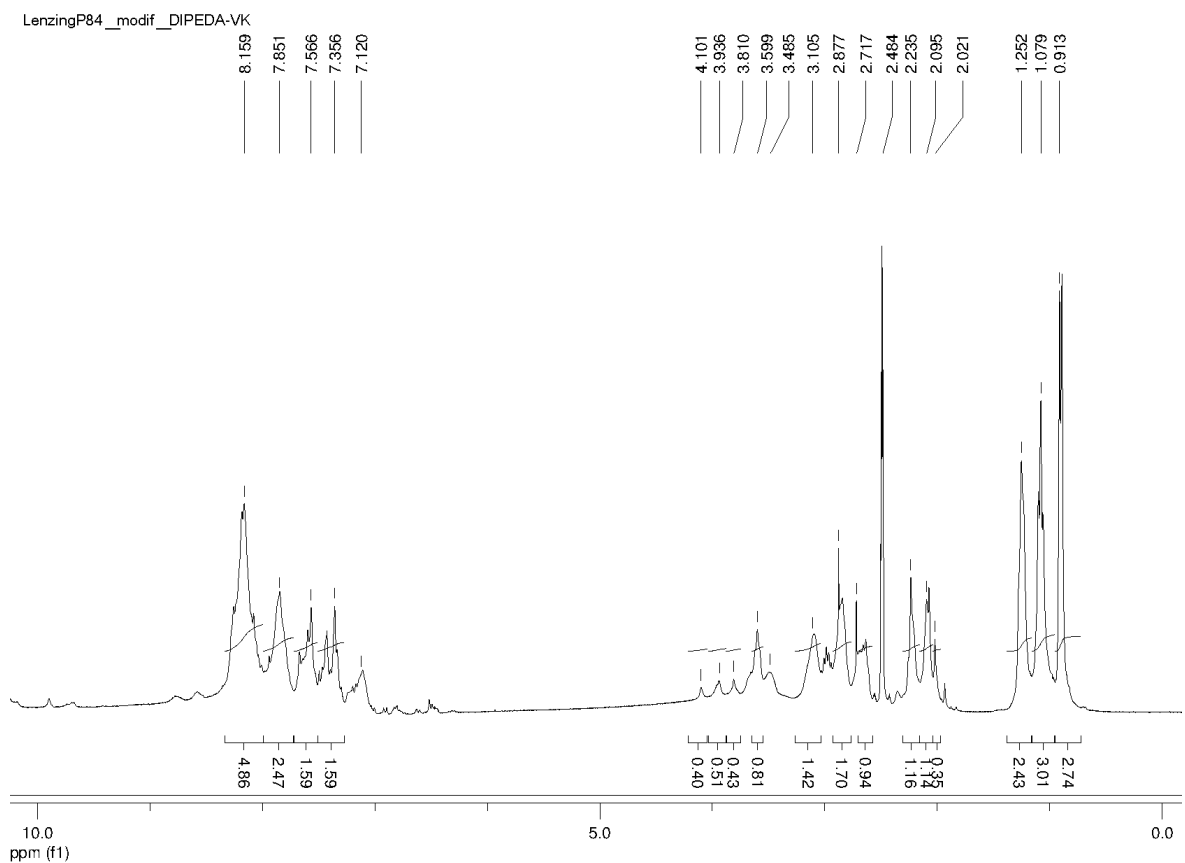
Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalyse im Vergleich mit den berechneten Werten.	46
Tabelle 2: Berechnete Modifizierungsgrade basierend auf Peak-Integration der ^1H -NMR-Spektren nach 24 Stunden Reaktionszeit mit Toluol und Ethanol als Lösungsmittel und die sich daraus ergebenden Molmassen, wenn jede zweite Reaktion zu einem Kettenbruch führt. Das Ausgangspolymer Lenzing P84® hat eine Molmasse von 34000 g/mol.	74
Tabelle 3: Vergleich der berechneten theoretischen Molmassen mit den gemessenen Molmassen aus der GPC. Das Ausgangspolymer Lenzing P84® hat eine Molmasse von 34000 g/mol.	74
Tabelle 4: Berechnete Modifizierungsgrade basierend auf Peak-Integration der ^1H -NMR-Spektren nach 8 Stunden Reaktionszeit mit DMF als Lösungsmittel und die sich daraus ergebenden Molmassen unter der Annahme, dass jede zweite Reaktion zu einem Kettenbruch führt, im Vergleich zu den Molmassen der GPC. Das Ausgangspolymer Lenzing P84® hat eine Molmasse von 34000 g/mol.	75
Tabelle 5: Berechnete Verkappingsgrade der modifizierten Lenzing P84® Polymere basierend auf Peak-Integration der NMR-Spektren und die sich daraus ergebenden Molmassen im Vergleich zu den Molmassen der GPC.	78
Tabelle 6: Daten der Elementar-Analyse vom verkappten mit DIPEDA modifiziertem Polyimid Lenzing P84® im Vergleich mit den theoretischen Werten. Dabei werden die Variationen der Hydrochloridform berücksichtigt bei noch zwei bestehenden Wiederholungseinheiten des Polymers.	79
Tabelle 7: Daten der Permeabilitätsmessungen in Toluol, Isopropanol und Hexan für Dünnschichtkompositmembranen aus reinem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 µm und 1 µm und eine fünf Minuten bestrahlte Membran.	117
Tabelle 8: Daten der Rückhaltmessungen in Toluol, Isopropanol und Hexan mit Bengal-Rosa (RB / 1017 g mol ⁻¹) und Unisolv Blue (SB / 322 g mol ⁻¹) als Farbstoff für Dünnschichtkompositmembranen aus reinem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 µm und 1 µm und eine fünf Minuten bestrahlte Membran.	118
Tabelle 9: Daten der Rückhaltmessungen in DMF mit Bengal-Rosa (RB / 1017 g mol ⁻¹) und Unisolv Blue (SB / 322 g mol ⁻¹) als Farbstoff von Dünnschichtkompositmembranen aus reinem mit AEMA modifiziertem Lenzing P84® mit den PI-Filmdicken 10 µm und 1 µm sowie eine variable Bestrahlungszeit von null, fünf und 30 Minuten.	119
Tabelle 10: Überblick der Löslichkeitsparameter in Bezug auf die Affinität verschiedener Lösungsmittel zum Polyimid Lenzing P84®. ^[80]	150
Tabelle 11: Ergebnisse der Elementaranalyse im Vergleich mit den berechneten Werten für den niedermolekularen Vernetzer.	184

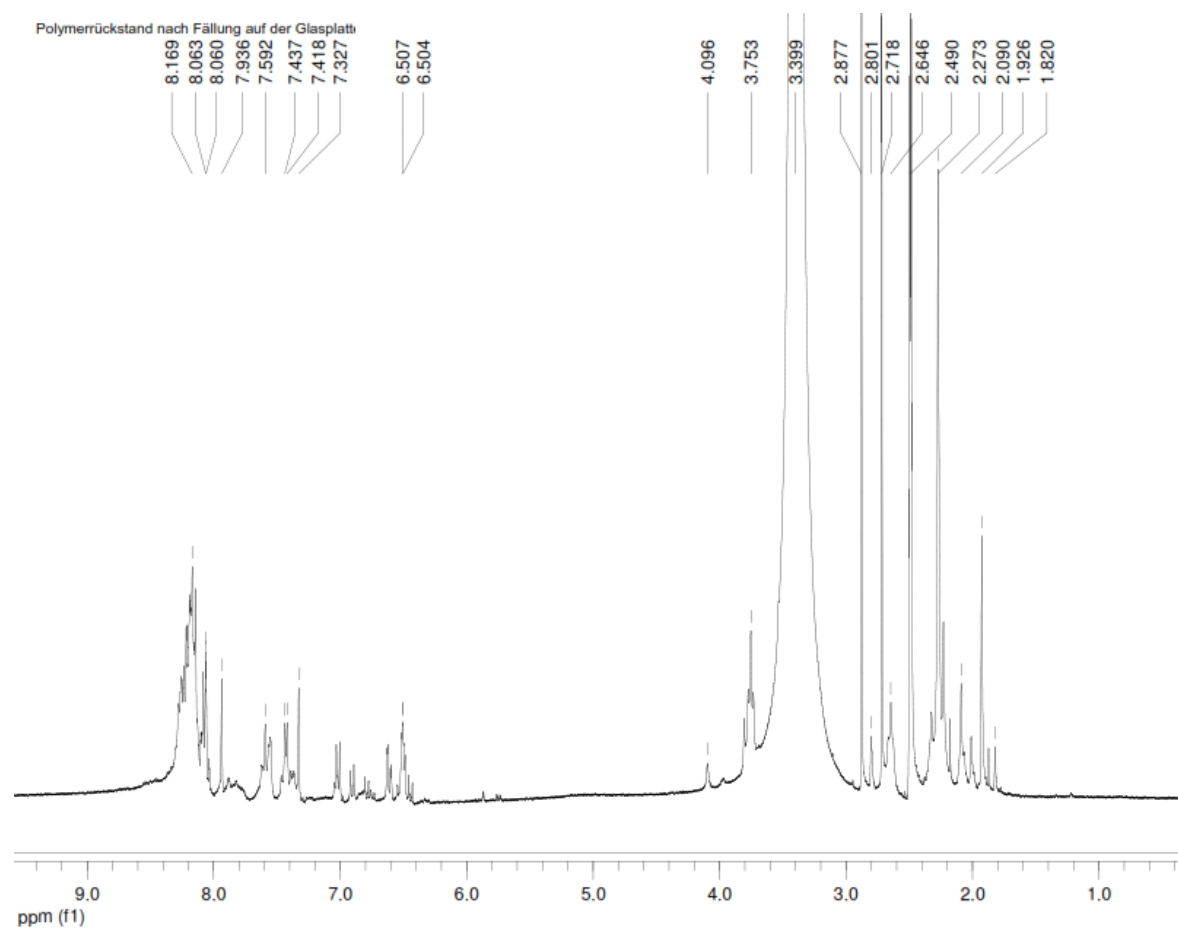
9.3 Liste der verwendeten Chemikalien

Name	Reinheit	Hersteller	CAS	Summenformel
1-(2-Aminoethyl)-piperidin	98 %	Aldrich	27578-60-5	C ₇ H ₁₆ N ₂
1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan	97 %	Aldrich	77-99-6	CH ₃ CH ₂ C(CH ₂ OH) ₃
1,4-Dioxan	99,8 %	Sigma-Aldrich	123-91-1	C ₄ H ₈ O ₂
2-(Diisopropylamino)-ethylamin	97 %	Aldrich	121-05-1	C ₈ H ₂₀ N ₂
2-Aminoethylmethacrylat HCl	90 %	Aldrich	2420-94-2	C ₆ H ₁₁ NO ₂ HCl
3-Diethylpropionsäure	99 %	Aldrich	15674-67-6	C ₇ H ₁₅ NO HCl
3-N,N-Diethylaminopropionsäure	99 %	Aldrich	15674-67-6	C ₇ H ₁₅ NO ₂
Acetonitril	99.9 %	Sigma Aldrich	75-05-8	C ₂ H ₃ N
Dichlormethan	99.99 %	Acros Organics	75-09-2	CH ₂ Cl ₂
Dimethylformamid	99.8 %	VWR	68-12-2	C ₃ H ₇ NO
Ethanol	99.9 %	VWR	64-17-5	C ₂ H ₆ O
Ethanolamin HCl	99 %	Sigma Aldrich	2002-24-6	C ₂ H ₇ NO HCl
Ethylacetat	99.99 %	VWR	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂
Glycerin	99,5 %	Sigma-Aldrich	56-81-5	C ₃ H ₈ O ₃
Hexan	98.9 %	VWR	110-54-3	C ₆ H ₁₄
Iso-Propanol	99.9 %	VWR	67-63-0	C ₃ H ₈ O
Kaliumcarbonat	99 %	Fluka AG	584-08-7	K ₂ CO ₃
Lenzing P84®	n.a.	HP Polymer GmbH	n.a.	n.a.
Methylsulfoxid-d ₆	99.9 %	Aldrich	2206-27-1	C ₂ D ₆ OS
N,N-Diethylethylendiamin	99 %	Aldrich	100-36-7	C ₆ H ₁₆ N ₂
N,N-Diisopropylethylendiamin	97 %	Aldrich	121-05-1	C ₈ H ₁₈ N ₂
N,N-Dimethylethylendiamin	95 %	Aldrich	108-00-9	C ₄ H ₁₂ N ₂
N-Methyl-2-pyrrolidon	99,5 %	Merck	872-50-4	C ₅ H ₉ NO
Oxalylchlorid	98 %	Sigma Aldrich	79-37-8	C ₂ O ₂ Cl ₂
Piperidin	99.5 %	Sigma Aldrich	110-89-4	C ₅ H ₁₁ N
Pyridin	99.8 %	Sigma Aldrich	110-86-1	C ₅ H ₅ N
Rose Bengal	95 %	Aldrich	632-69-9	C ₂ H ₂ Cl ₄ I ₄ Na ₂ O ₆
Thionylchlorid	99 %	Sigma Aldrich	7719-09-7	SOCl ₂
Toluol	99.99 %	Acros Organics	108-88-3	C ₇ H ₈
Unisol Blue	n.a.	Sigma	142333-37-5	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂









9.5 Weitere Synthesen und Versuchsdaten

9.5.1 H₂O in den Rakellösungen

Um die Morphologie der Membran zu kontrollieren, wurden parallel Versuche mit Wasser als additivem Lösungsmittel in der Rakellösung durchgeführt. Ein Anteil von bis zu 2 Gew.% VE-Wasser konnte realisiert werden. Mit größeren Anteilen wird die Polymerlösung inhomogen oder fällt sogar aus.

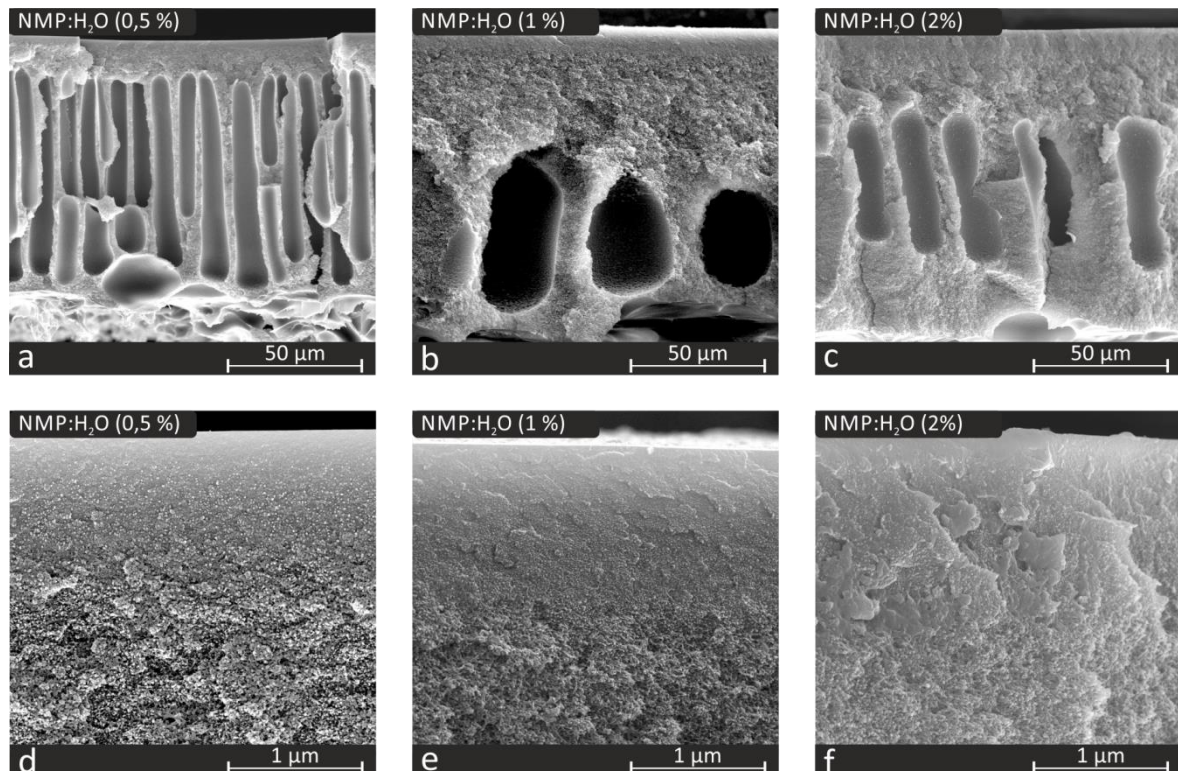


Abbildung 61: REM-Bilder des gesamten sowie oberen Querschnitts von Membranen, hergestellt aus Rakellösungen mit variablem Anteil an Wasser. Die Membranen wurden über den NIPS-Prozess hergestellt und bestehen aus reinem PI.

Mit zunehmendem Wasseranteil nimmt die Schwammstruktur zu und die Bildung von „Macro Voids“ wird reduziert. Es sieht so aus, als wenn selbst die selektive Schicht dichter wird, jedoch konnte dies durch Rückhaltmessungen nicht eindeutig bestätigt werden, da sie nur einen Rückhalt von maximal 10 % aufweisen. Dabei ist der Maximalwert bei einer Membran mit 2 % Wasser in der Rakellösung gemessen worden, was ein Indiz für die Verdichtung der selektiven Schicht der Membran ist. Ebenso wurden gegenüber einer Membran aus einer Rakellösung ohne Wasser bei diesen Membranen nur Permeabilitäten zwischen 5-12 L/h bar m² gemessen, was ebenso die oben beschriebene Vermutung unterstützt.

Da die Herstellung der Rakellösungen mit Wasser, aufgrund der einsetzenden Fällung schon bei geringen Mengen Wasser, sehr aufwendig sowie oftmals kritisch war, und diese Dissertationsarbeit zeitlich dem Ende zuing, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt. Es wurden somit keine weiteren Experimente mit Vernetzern oder UV-Bestrahlungen durchgeführt. Trotzdem scheint die Kombination dieses Systems mit den in dieser Arbeit gezeigten Varianten ein erfolgversprechender Ansatzpunkt für eine Alternative zu sein. Besonders als Ersatz für das additive Lösungsmittel Dioxan. Deswegen sollte dieses Thema weiter untersucht werden.

9.5.2 Synthese des niedermolekularen Vernetzers und seine Anwendung

Parallel zu dieser Arbeit entstanden weitere Konzepte, welche mit den in Kapitel 3 genannten Zielen nicht genau übereinstimmen jedoch eine Option darstellen, langkettiges und nicht modifiziertes bzw. nicht degradiertes Polyimid zu verwenden. Dazu wurde ein möglicher niedermolekularer Vernetzer [2-(((3-(diethylamino)propanoyl)oxy)methyl)-2-ethylpropan-1,3-diyl bis(3-(diethylamino)propanoat)] synthetisiert. Jedoch zeigten Rheologieversuche mit zeitgleicher UV-Bestrahlung (s. Abbildung 31) nicht die gewünschten Eigenschaften des Vernetzers in einer Rakellösung. Statt einer Erhöhung der Reaktivität und eines schnelleren Erreichens des Gelpunktes wurde eine Erniedrigung der Reaktivität festgestellt. Daraufhin wurden diese Versuche von ihrer Priorität zurückgestellt.

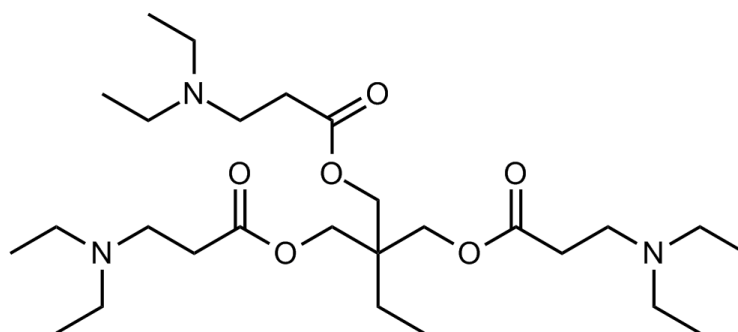


Abbildung 62: Strukturformel des synthetisierten niedermolekularen Vernetzers [2-(((3-(diethylamino)propanoyl)oxy)methyl)-2-ethylpropan-1,3-diyl bis(3-(diethylamino)propanoat)].

Die Synthese wurde wie folgt durchgeführt: In einem 500 ml Dreihalskolben werden 168,41 ml (3,2 mol) getrocknetes Acetonitril (ACN) und 6,16 ml (0,08 mol) trockenes N,N-Dimethylformamid (DMF) in einem Eisbad 20 Minuten unter Rühren gekühlt. Nach Erreichen der 0 °C wird 10,89 g (0,06 mol) fein gemörstertes 3-(Diethylamino)propionsäure hydrochlorid zum Lösungsmittelgemisch hinzugefügt. Zu dieser Suspension tropft man langsam, unter einem leichten Argonstrom, mittels eines Tropftrichters 6,86 ml (0,08 mol) Oxalylchlorid hinzu. Nach zwei Stunden weiteren Rührens wird der nun gelblich klaren Lösung 2,68 g (0,02 mol) Trimethylolpropan beigemischt. Die entstandene weiße Suspension wird langsam bis auf 60 °C erhitzt und anschließend 6 Stunden unter Rücklauf gerührt. Das Reaktionsgemisch lässt man abkühlen. Anschließend wird das Lösungsmittel mit einer Ölpumpe abgezogen und ein gelber Schleim bleibt übrig. Dieser wird mit konzentrierter K_2CO_3 -Lösung versetzt. Die so entstehenden zwei Phasen werden im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die organische Phase wird mit VE-Wasser gespült. Durch Trocknen im Vakuumofen bei 45 °C und 150 mbar erhält man 4,3 g (8,3 mmol) des gewünschten Produktes.

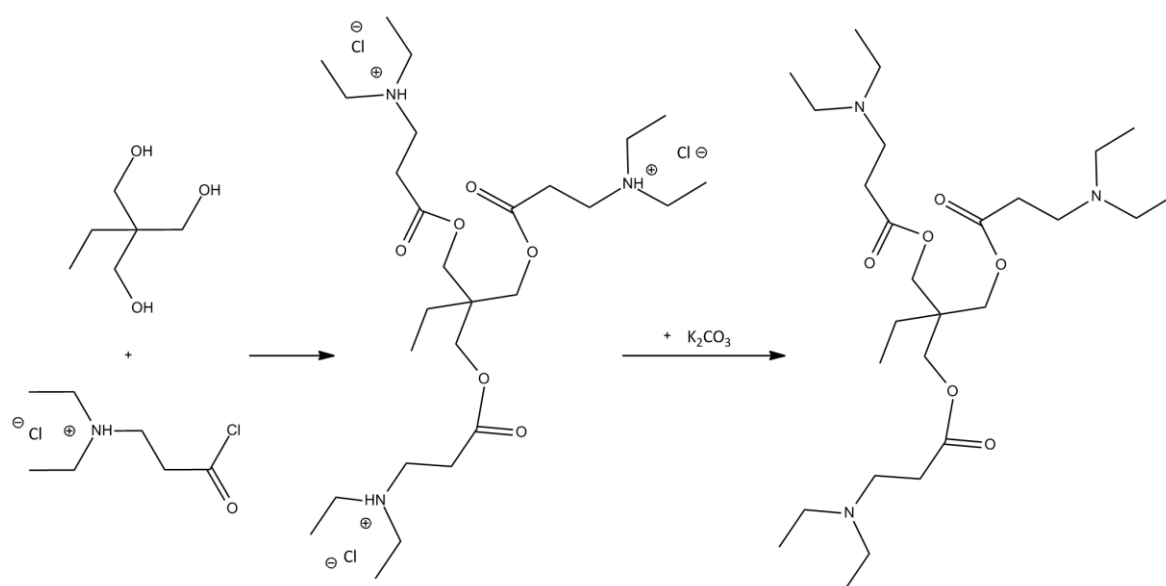


Abbildung 63: Schematische Reaktionsgleichung zur Synthese des niedermolekularen Vernetzers [2-(((3-(diethylamino)propanoyl)oxy)methyl)-2-ethylpropan-1,3-diyl bis(3-(diethylamino)propanoat)].

Das Produkt wurde charakterisiert mittels ^1H -NMR Spektroskopie (300 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); δ (ppm) = 0,99 (t, 18H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); δ (ppm) = 1.45 (q, 2H, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C})$); δ (ppm) = 2.21 (t, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$); δ (ppm) = 2.48 (q, 18H, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{-N-}$

); δ (ppm) = 2.76 (t, 6H, (CH₂-CH₂-N-); δ (ppm) = 4.41-4.45 (s, 3H, (-COO-CH)₃-C-) und Elementaranalyse:

Tabelle 11: Ergebnisse der Elementaranalyse im Vergleich mit den berechneten Werten für den niedermolekularen Vernetzer.

	Kohlenstoff [%]	Wasserstoff [%]	Stickstoff [%]	Sauerstoff [%]	Chlor [%]
berechnet	51,88	9,03	6,72	15,36	17,01
vermessen	52,8	9,4	7,1	16,2	n.a.

Die Ausbeute betrug 42 % bezogen auf die theoretische Einwaage des limitierenden Edukts (0,02 mol).

9.5.3 UV-Bestrahlung nach der Fällung ohne Additive

Wie schon beschrieben, konnten durch die Bestrahlung nach der Fällung ohne zusätzliche Additive keine besonderen Effekte festgestellt werden. Die REM-Bilder sollen jedoch zur Vervollständigung der Daten dienen (s. Abbildung 64).

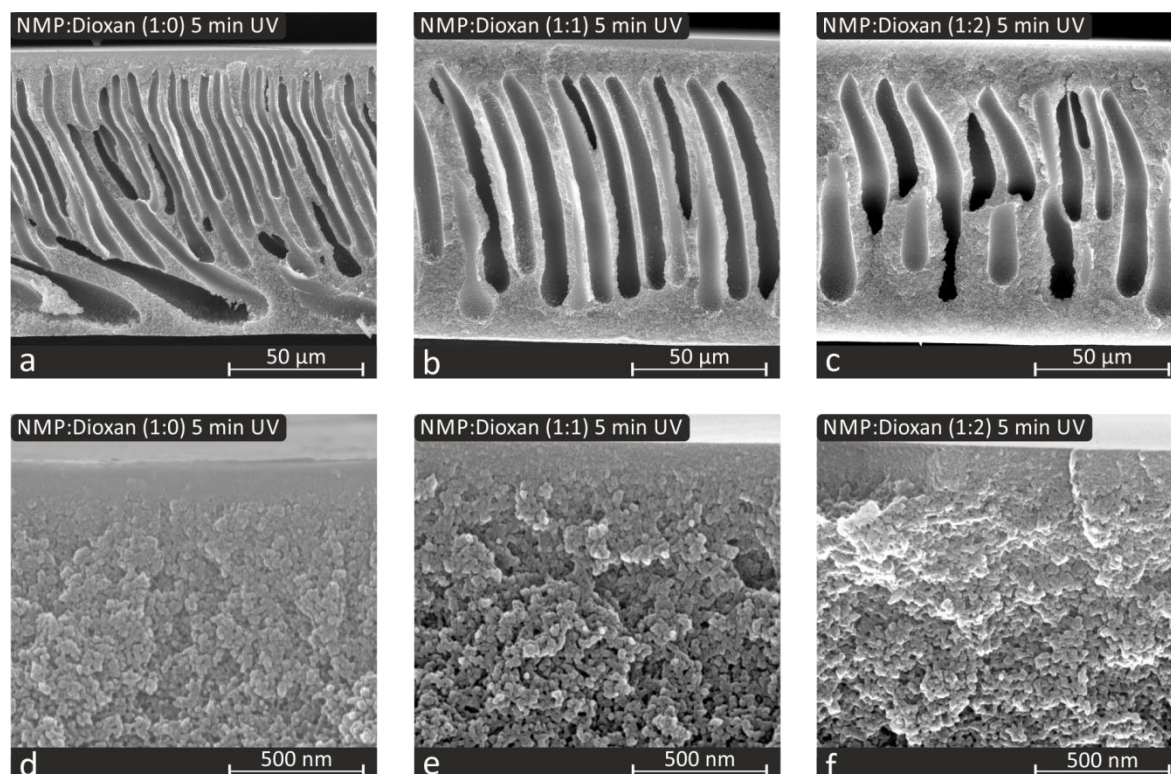


Abbildung 64: REM-Bilder von PI-Membranen ohne Additive mit variablem Dioxangehalt und einer Bestrahlungszeit von 5 Minuten nach der Fällung.

9.5.4 Risiko von „Macro Voids“ während der Messung

Diese REM-Bilder sollen veranschaulichen, welche Defekte während einer Messung durch Komprimierung der Membran entstehen können. Das Risiko steigt dabei mit der Anzahl von „Macro Voids“.

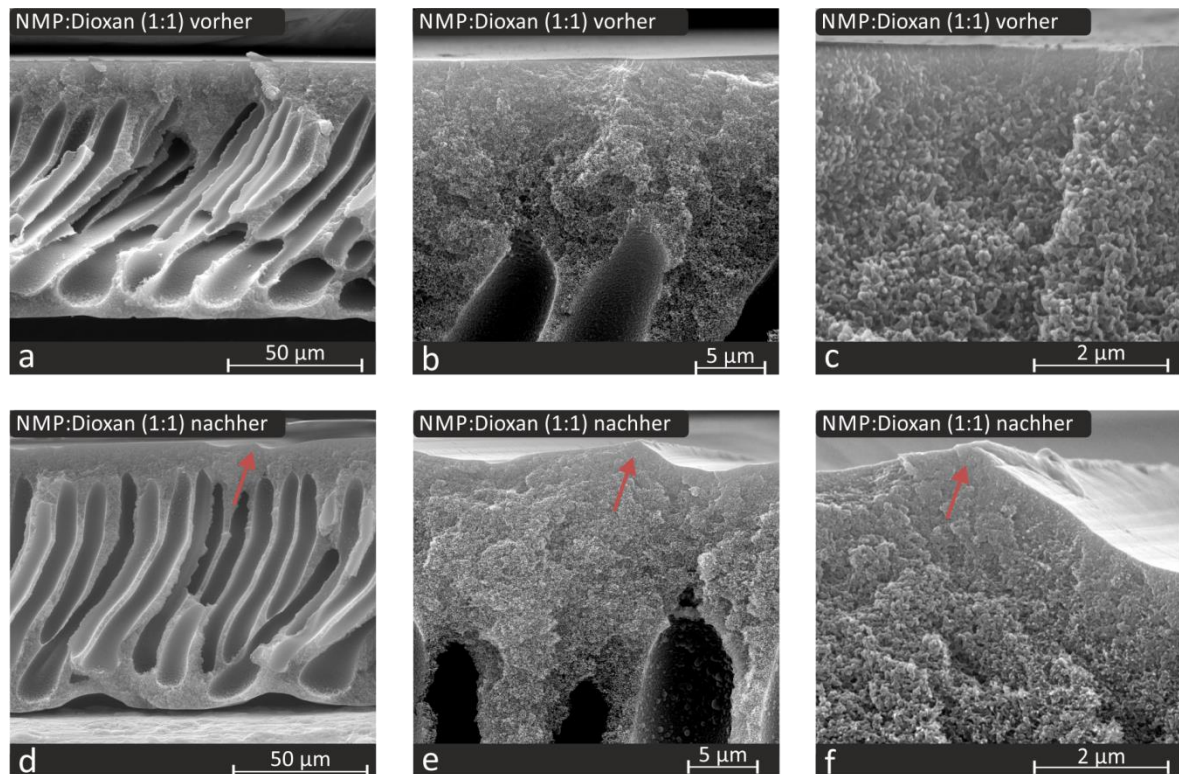


Abbildung 65: REM-Bilder einer PI-Membran aus 24 Gew.%iger Rakellösung mit Dioxananteil zur Verdeutlichung der möglichen Defekte durch Komprimierung; a, b und c = vor der Vermessung mit 23 bar; d, e und f = nach der Vermessung mit 23 bar; Die roten Pfeile markieren die Defekte.

9.6 Poster/Vorträge/Veröffentlichungen

Publikationen

- 09.2011 Eva Berndt, Sven Behnke, Mathias Ulbricht
European Polymer Journal 47 (2379-2390) 2011.
"Influence of alkyl chain length and molecular weight on the surface functionalization via adsorption/entrapment with biocidal cationic block copolymers"
- 07.2011 Sven Behnke, Mathias Ulbricht
Patentanmeldung DE 10 2011 079 778 A1 offengelegt
„Membranen umfassend mindestens ein photochemisch vernetztes Polyimid“
- 10.2010 Eva Berndt, Sven Behnke, Astrid Dannehl, Aleksandra Gajda, Jost Wingender, Mathias Ulbricht
Polymer 51 (5910-5920) 2010.
"Functional coatings for anti-biofouling applications by surface segregation of block copolymer additives"

Vorträge

- 01.2013 Neujahrskolloquium des Fachbereichs Chemie, im Rahmen der GDCh Kolloquien des Ortsverbandes Essen-Duisburg
Essen
"Organophile Nanofiltrationsmembranen auf Basis von photo- vernetzbarem Polyimid"
- 09.2012 EuroMembrane 2012
London
"Two new preparations for organophilic nanofiltration membranes based on photo-crosslinked polyimide"
- 07.2011 International Conference of Membrane 2011 (ICOM)
Amsterdam
"Preparation of membranes for organophilic nanofiltration based on photo-crosslinkable polyimide"

Poster

- 09.2010 3rd International Conference on Organic Solvent Nanofiltration
London
"Tailored membranes for organophilic nanofiltration based on photo-crosslinkable polyimides"
(Auszeichnung für das beste Poster)

06.2010 XVII Summerschool of the European Membrane Society
Bukarest
“Membrane for organophilic nanofiltration based on photo-crosslinkable polyimide”

Publikationen in Vorbereitung

- “Membranes for organophilic nanofiltration via non solvent phase separation with integrated photo-crosslinking of polyimide”
- “Thin film composite membranes for organophilic nanofiltration based on photo-crosslinkable polyimide”

9.7 **Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten!

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten!